



Étude expérimentale de l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium. Réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats.

Régis Bisson

► To cite this version:

Régis Bisson. Étude expérimentale de l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium. Réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2004. Français. NNT : . pastel-00000937

HAL Id: pastel-00000937

<https://pastel.hal.science/pastel-00000937>

Submitted on 8 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École Polytechnique

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Polytechnique

En Sciences Physiques

Spécialité : Interaction particule-surface

par

Régis Bisson

Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de
silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation
et premiers résultats

Soutenue le 29 septembre 2004 devant le jury constitué de :

Mr	Marc CHÂTELET	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de Thèse
Mr	Laurent GUILLEMOT	Université Paris Sud XI	Rapporteur
Mr	Jean-Louis LEMAIRE	Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
Mme	Cecile REYNAUD	CEA/Saclay	Présidente
Mr	Holger VACH	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de physique des interfaces et des couches minces de l'Ecole Polytechnique. Outre la qualité de l'environnement scientifique qui m'a été bénéfique, je garderai d'excellents souvenirs de ces quatre années passées au laboratoire, entouré par toutes ces personnes d'origines et cultures différentes, amenant découvertes enrichissantes et ouvertures sur l'ailleurs.

J'adresserai mes premiers remerciements aux personnes qui m'ont offert l'opportunité de réaliser cette thèse. Tout d'abord, *Bernard Drevillon* pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et sans qui je n'aurais pas eu les moyens d'effectuer cette thèse. Ensuite, *Marc Châtelet* qui a su m'encadrer, me familiariser avec l'expérience GAMAIS, canaliser mes doutes et frustrations lorsque les difficultés expérimentales (nombreuses) surgissaient, me galvaniser lorsque enfin les résultats étaient à portée d'expérience et que le manuscrit devait être rédigé en parallèle. Enfin je remercie, *Dmitri Daïneka*, *Yang Shenghong*, *Laurent Philippe*, *Antonello De Martino* et *Holger Vach* pour les idées apportées et l'huile de coude dépensé tout au long du développement de l'expérience ainsi que pour les points de vue échangés lors de l'obtention des résultats.

Je suis reconnaissant aux différentes équipes techniques, de l'aide apportée au maintien et à l'amélioration de notre dispositif. Je remercie donc *Jean-Luc Moncel*, notre ACO et responsable de l'équipe mécanique, composée de *Cyril Jadaud*, *Dominique Clément*, *Eléonore Caristan*, toujours prêts à rendre service. Merci aussi à *Gary Rose* constamment disponible pour le moindre souci électrique ou électronique, *Frédéric Liège* et *Jean-Yves Parey* pour l'électronique et l'informatique. Enfin, je remercie *Dominique Conne* pour les échantillons.

Je souhaite aussi rendre hommage au personnel administratif du laboratoire, *Chantal Geneste*, *Laurence Corbel*, *Josiane Mabred*, *Marie-Josèphe Surmont* et *Liliane Morano*, pour leur efficacité dans le traitement des commandes et des procédures procédurières, et leur gentillesse jamais prise en défaut.

Je voudrai remercier toutes ces personnes rencontrées au laboratoire, qui ont participées à cette ambiance si appréciable : *Georges Adamopoulos, Eid Al Qahtani, Bandar Al Shehri, François Anceau, Sami Ben Hatit, Céline Bernon, Yvan Bonassieux, Kahina Bouamra, Jean-Eric Bourée, Quentin Brulin, Van Diep Bui, Pavel Bulkin, Nihed Chaâbane, Parsathi Chatterjee, Costel-Sorin Cojocaru, Mandoli Corrado, Thien Hai Dao, Jérôme Damon-Lacoste, Yassine Djeridane, Jérémie Dreyfuss, Bernard Equer, Anna Fontcuberta i Moral, Enric Garcia-Caurel, Grégory Girard, Christian Godet, Bicher Haj Brahim, Alfred Hofrichter, Fatiha Kail, Billel Kalache, Bernard Kaplan, Andrej Kharchenko, Samir Kasouit, Takashi Katsuno, Doh-yung Kim, Hiyun-Jong Kim, Song-Youl Kim, Blandine Laude-Boulesteix, Razvan Negru, Quang Nguyen, Tran Thuat Nguyen, Chisato Niikura, Tatiana Novikova, Razvigor Ossikovski, Jean-Marie Padovani, Yves Poissant, Didier Pribat, Rao Rui, Pere Roca i Cabarrocas, Ouafa Saadane, Veinardi Suendo, Laurent Schwartz, Svetoslav Tchakarov, Régis Vanderhagen.*

Je remercie encore les membres du jury pour avoir acceptés de participer à celui-ci et les rapporteurs d'avoir pris le temps de lire en détail mon manuscrit : *Laurent Guillemot, Jean-Louis Lemaire, Cécile Reynaud, Marc Châtelet et Holger Vach.*

Je voudrais de nouveau remercier mes compagnons de table, de thé ou café, avec qui les discussions ont été passionnées et passionnantes : Anna, Blandine, Fatiha, Kahina, Nihed, Samir, Billel, Yves, Jérôme, Jean-Luc, Cyril, Svetoslav, Yassine.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenu et qui me sont chers : mes parents, mon frère, ma famille, Christine, Arno et tous mes amis (qui se reconnaîtront sans mal). C'est à eux que je dédie ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
Références	3

CHAPITRE I. LES INTERACTIONS PARTICULES NEUTRES – SURFACES

L'HYDROGENE EN INTERACTION AVEC LES METAUX ET LE SILICIUM

<u>I.A. – INTRODUCTION</u>	7
<u>I.B. – PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE D'INTERACTION PARTICULE – SURFACE</u>	7
<u>I.C. – LES INTERACTIONS PARTICULES NEUTRES – SURFACE</u>	9
I.C.1. – Réflexion	10
<i>I.C.1.a. – Réflexion élastique – diffraction</i>	10
<i>I.C.1.b. – Réflexion inélastique</i>	11
I.C.2. – Adsorption	12
I.C.3. – Adsorption : chimisorption	14
<i>I.C.3.a. – adsorption non dissociative</i>	14
<i>I.C.3.b. – adsorption dissociative</i>	14
I.C.4. – Chimisorption : mécanismes d'adsorption	15
<i>I.C.4.a. – adsorption non activée directe/indirecte</i>	15
<i>I.C.4.b. – adsorption activée</i>	16
I.C.5. – Désorption	18
I.C.6. – Désorption induite : mécanismes de réaction	19
<i>I.C.6.a. – Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood</i>	20
<i>I.C.6.b. – Mécanisme d'Eley-Rideal</i>	20
<i>I.C.6.c. – Mécanisme de Harris-Kasemo ou d'atome chaud</i>	21
<i>I.C.6.d. – Désorption induite par collision (Collision induced desorption)</i>	22
<u>I.D. – INTERACTIONS HYDROGENE – METAUX, HYDROGENE – SILICIUM</u>	22
I.D.1. – La molécule d'hydrogène et l'atome d'hydrogène	22

I.D.2. – Le système hydrogène – métal	24
<i>I.D.2.a. – H₂/métal</i>	24
<i>I.D.2.b. – H/métal</i>	26
I.D.3. – Le système hydrogène – silicium	31
<i>I.D.3.a. – Structure de la surface de silicium propre et recouverte de H</i>	31
<i>I.D.3.b. – H₂/silicium</i>	34
<i>I.D.3.c. – H/silicium, premières approches</i>	37
<i>I.D.3.d. – H/silicium, études cinétiques</i>	39
<i>I.D.3.e. – H/silicium, études dynamiques</i>	42
<i>I.D.3.f. – H/silicium, approches théoriques</i>	43
 <u>I.E. – CONCLUSION : SITUATION DE CE TRAVAIL DE THESE</u>	 44
 Références	 45

CHAPITRE II. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

<u>II.A. – INTRODUCTION</u>	55
 <u>II.B. – DESCRIPTION D'ENSEMBLE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	 56
II.B.1. – Système de transfert et de maintien des échantillons	57
<i>II.B.1.a. – Cannes de transfert (C)</i>	57
<i>II.B.1.b. – Manipulation des échantillons</i>	58
II.B.2. – Chambre d'introduction des échantillons (A)	59
II.B.3. – Chambre de nettoyage et de caractérisation (B)	60
II.B.4. – Chambre de stockage (D)	60
II.B.5. – Chambre d'expérience (E)	60
<i>II.B.5.a. – Description d'ensemble</i>	60
<i>II.B.5.b. – Manipulateur porte-échantillon</i>	62
<i>II.B.5.c. – Pompes</i>	63

<u>II.C. – DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE</u>	64
II.C.1. – Principe du spectromètre de masse quadripolaire (QMS)	64
II.C.2. – Description du dispositif QMS	65
II.C.3. – Modulation de faisceau	66
II.C.4. – Exploitation des mesures QMS	67
<i>II.C.4.a. – Distributions angulaires</i>	67
<i>II.C.4.b. – Mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules</i>	68
<u>II.D. – DETECTION PAR IONISATION MULTIPHOTONIQUE RESONANTE</u>	71
II.D.1. - Principe de la technique REMPI	71
II.D.2. – Description du dispositif REMPI	73
<i>II.D.2.a. – Le laser de pompe</i>	74
<i>II.D.2.b. – Le laser à colorant</i>	74
<i>II.D.2.c. – Génération de l'UV</i>	76
<i>II.D.2.d. – Trajet du faisceau UV</i>	78
<i>II.D.2.e. – Détection des molécules ionisées</i>	79
II.D.3. – Optimisation du dispositif REMPI	80
<i>II.D.3.a. – Optimisation de la puissance du laser UV</i>	80
<i>II.D.3.b. – Sensibilité du dispositif</i>	82
II.D.4. – Exploitation des mesures REMPI	83
<i>II.D.3.a. – Obtention d'un spectre REMPI</i>	83
<i>II.D.3.b. – Correction du signal ionique brut : instabilités laser</i>	84
<i>II.D.3.c. – Correction du signal ionique brut : variations de section efficace</i>	84
<i>II.D.3.d. – Détermination de la température rotationnelle des molécules</i>	85
II.D.5. - Validation du dispositif REMPI	86
<u>II.E. – CONCLUSION</u>	88
Références	88

CHAPITRE III. LA SOURCE D'HYDROGENE ATOMIQUE

<u>III.A. – INTRODUCTION</u>	93
<u>III.B. – CHOIX DU PROCEDE DE GENERATION DE L'HYDROGENE ATOMIQUE</u>	93
<u>III.C. – CONCEPTION ET CHOIX TECHNOLOGIQUES</u>	96
III.C.1. – Principe	96
III.C.2. – Réalisation de la tête de dissociation de la source	97
III.C.3. – Alimentation de la source en hydrogène moléculaire	100
III.C.4. – Paramètres de fonctionnement	102
<u>III.D. – PERTURBATIONS ELECTRONIQUES GENEREES PAR LA SOURCE</u>	104
<u>III.E. – CARACTERISATION DE LA SOURCE D'HYDROGENE ATOMIQUE</u>	107
III.E.1. – Dissociation	107
<i>III.E.1.a. – Modélisation du degré de dissociation</i>	107
<i>III.E.1.b. – Première détermination expérimentale du degré de dissociation</i>	110
<i>III.E.1.c. – Détermination expérimentale du degré de dissociation globale</i>	115
<i>III.E.1.d. – Influence de la pression sur le degré de dissociation de la source</i>	119
III.E.2. – Distribution angulaire du faisceau atomique	121
<i>III.E.2.a. – Théorie de la formation de faisceau</i>	121
<i>III.E.2.b. – Considérations préliminaires sur les mesures expérimentales</i>	124
<i>III.E.2.c. – Influence de la pression de remplissage sur la forme du faisceau</i>	125
<i>III.E.2.d. – Influence du degré de dissociation sur la forme du faisceau</i>	126
III.E.3. – Flux de particules	127
<i>III.E.3.a. – Flux d'atomes et de molécules sortant du tube</i>	127
<i>III.E.3.b. – Flux et densité de flux d'atomes et de molécules sur l'échantillon</i>	129
<u>III.F. – CONCLUSION</u>	132
Références	133

CHAPITRE IV. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERACTION H / Si

<u>IV.A. – INTRODUCTION</u>	137
<u>IV.B. – PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>	138
IV.B.1. – Méthodes de préparation de la surface	138
IV.B.2. – Méthode de préparation utilisée dans le cadre de notre expérience	138
IV.B.3. – Passivation de nos échantillons	140
IV.B.4. – Alignements du système	142
<u>IV.C. – VARIATION DE L'ANGLE D'INCIDENCE : INFLUENCES SUR LES CONDITIONS INITIALES</u>	143
IV.C.1. – Influence sur la quantité de particules incidentes sur la surface	143
IV.C.2. – Influence sur le temps d'arrivée des particules	144
<u>IV.D. – L'HYDROGENE MOLECULAIRE SUR H-Si(100)-2x1 A 520K</u>	146
IV.D.1. – Première observation du faisceau réfléchi : perturbations expérimentales	147
IV.D.2. – Interprétation du signal de diffusion de H ₂	151
IV.D.2.a. – Analyse des différentes contributions au signal de diffusion	151
IV.D.2.b. – La composante de diffusion ($\theta_f < 70^\circ$ pour $\theta_i = -30^\circ$)	155
<u>IV.E. – L'HYDROGENE ATOMIQUE SUR H-Si(100) -2x1 A 520K</u>	159
IV.E.1. – Distribution angulaire des molécules issues de l'interaction de l'hydrogène atomique avec le silicium hydrogéné Si(100)-2x1	159
IV.E.1.a. – Analyse des résultats	160
IV.E.1.b. – Interprétation des résultats	162
IV.E.1.c. – Proposition de mécanismes	166

IV.E.2. – Comparaison de nos résultats avec une autre étude de distribution angulaire des molécules issues de l’abstraction	169
IV.E.3. – Remarques sur l’étude des états d’énergie interne des molécules désorbantes	170
<u>IV.F. – CONCLUSION</u>	171
Références	172
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	177
<u>ANNEXE</u>	183

INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, l'étude expérimentale des réactions fondamentales entre l'atome le plus simple qui soit, l'hydrogène, et les surfaces s'est développée sous l'impulsion des astrophysiciens, des concepteurs de sources d'ions et de réacteur de fusion thermonucléaire par confinement magnétique. La molécule la plus abondante de l'univers a un rôle crucial dans la chimie du milieu interstellaire, dont les produits participent au refroidissement des nuages gazeux lors de leur effondrement qui forme les étoiles [i]. Cependant, la formation de la molécule d'hydrogène dans le milieu interstellaire est peu probable hors processus catalytique à la surface de grains interstellaires [ii] composés de carbone, de silicium et de glace. Les sources d'ions, quant à elles, ont des rendements qui dépendent de la concentration d'hydrogène atomique dans la source, concentration déterminée par les propriétés d'adsorption et de recombinaison sur les parois de celles-ci [iii]. Enfin, d'un point de vue théorique, les réactions de surface des atomes d'hydrogène ont attiré l'attention puisque la « simplicité » de cet atome en fait un candidat idéal pour les études-modèles des mécanismes et des dynamiques de réaction de système hors équilibre. Ainsi de nombreuses équipes à travers le monde ont étudié l'interaction de l'hydrogène, moléculaire et atomique, avec des surfaces métalliques (Cu, Ag...) ou de cristaux ioniques (NaF...), et des processus réactionnels jusqu'ici théoriques, comme le processus d'Eley-Rideal, ont été mis en évidence.

Toujours dans le domaine des plasmas, mais de ceux que l'on appelle froid, l'intérêt pour l'hydrogène ne fait que croître. Cette espèce semble avoir un rôle prépondérant sur la préparation, les propriétés et la durée de vie de dispositif à base de silicium utilisé en microélectronique et pour les cellules photovoltaïques.

Les propriétés optoélectroniques du silicium amorphe hydrogéné utilisé dans les applications énergétiques dépendent fortement de la composition des gaz utilisés. Alors que l'optimisation de ces couches minces fait parfois appel à des méthodes empiriques, une meilleure connaissance des mécanismes de réactions se déroulant sur ces surfaces faciliterait la compréhension des mécanismes de croissance de ces matériaux et aiderait à l'amélioration de leurs propriétés. Le rôle de l'hydrogène atomique nécessite une considération particulière, puisque son incorporation dans les cellules photovoltaïques affecte leur stabilité sous éclairage prolongé.

De part sa forte réactivité avec les liaisons pendantes du silicium, l'hydrogène atomique est utilisé pour passiver les surfaces de silicium. Sa présence dans les plasmas de dépôts, par décomposition du silane (SiH_4) ou par introduction directe d'hydrogène moléculaire, amène à une occupation par adsorption des sites de surface, qu'il est nécessaire de libérer pour permettre le processus de croissance des couches minces. La réaction d'abstraction de l'hydrogène adsorbée par l'hydrogène atomique incident est susceptible de dégager ces sites. De même, le phénomène de « recuit chimique » observé sur les surfaces de silicium amorphe [iv] et microcristallin [v], permettant d'augmenter la stabilité des matériaux en diminuant leur concentration en hydrogène et en augmentant leur « cristallinité », implique ces réactions d'adsorption et d'abstraction qui cassent les liaisons Si-Si faible et permettent au réseau de silicium de se relaxer.

Si les processus fondamentaux menant à l'adsorption de l'hydrogène moléculaire sont étudiés depuis vingt-cinq ans sur les métaux, cela ne fait qu'une quinzaine d'années que le silicium a droit à cette attention. Les résultats obtenus ont permis d'établir quelques comportements généraux sur les métaux [vi], et d'affirmer la spécificité du silicium [vii]. Quant aux mécanismes qui régissent les interactions de l'hydrogène atomique avec les surfaces métalliques ou semiconductrices, ils ne sont l'objet d'études que depuis une dizaine d'années. De nouveaux canaux de réactions ont été mis en évidence, et si les mécanismes mis en jeu sur les métaux commencent à être bien compris [viii], ceux qui se déroulent sur le silicium sont encore très controversés [ix, x].

C'est dans ce contexte, que s'inscrit le travail de cette thèse, qui a pour sujet l'interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons conçu et mis en place un ensemble expérimental permettant d'exposer de telles surfaces à un flux d'hydrogène atomique thermique, et d'observer les distributions angulaires et l'énergie interne des produits de réaction.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une revue de détail des interactions de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique avec des surfaces. Nous présentons d'abord l'interaction avec des surfaces métalliques qui a été largement étudiée et les caractéristiques générales des processus mis en jeu sont, à présent, relativement bien connues. Nous présentons ensuite les résultats déjà obtenus sur le système $\text{H}_2\text{-H/silicium}$ ainsi que les différents mécanismes proposés.

Afin d'étudier expérimentalement ces mécanismes, un dispositif en environnement ultravide a été construit au laboratoire. Il permet de faire interagir des particules, dont les propriétés (énergie cinétique, énergies internes) peuvent être mesurées, sur des surfaces propres préparées *in situ*, et de déterminer l'état des produits de réaction, en fonction de leur angle d'émission. Le chapitre II est consacré à la description de cet ensemble expérimental qui avait été réalisé pour mener des études d'interaction d'agrégats de van der Waals avec des surfaces. Les modifications qui ont été apportées au dispositif durant ce travail de thèse, pour permettre l'étude de l'interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium, seront présentées tout au long du chapitre.

Comme les surfaces de silicium nues sont très réactives, il est nécessaire d'avoir un faisceau d'atomes le plus pur possible afin de s'assurer que les réactions qui prennent place sur la surface mettent en jeu uniquement les espèces qui nous intéressent. Un nouveau type de source a été mis au point dans les années 90, qui remplit ces besoins, la source à capillaire chaud de type Bertel, dont un modèle simplifié a été construit au laboratoire. La mise au point et les améliorations apportées à ce système, ainsi que la caractérisation de son degré de dissociation, de sa divergence angulaire et des flux d'hydrogène atomique générés, sont présentés dans le chapitre III.

Enfin, le dispositif expérimental étant complet et bien caractérisé, des études préliminaires sur l'interaction de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium ont été menées et font l'objet du chapitre IV. En particulier, la distribution angulaire des espèces recombinaisonnées par la réaction d'abstraction a été mesurée, amenant à discuter les mécanismes mis en jeu (Eley-Rideal, atome chaud, complexe chaud).

[i] D.A. Williams, T.W. Hartquist, *Acc. Chem. Phys.* **32** (1999) , 334.

[ii] D. Hollenbach, E.E. Salpeter, *J. Chem. Phys.* **53** (1970), 79.

[iii] P. J. Eenshuistra, M. Gochitashvili, R. Becker, A.W. Kleyn, H. J. Hopman, *J. Appl. Phys* **67** (1990), 85.

[iv] H. Shirai, J. Hanna, I. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30(4B)** (1991), L679.

[v] H. Shirai, B. Drevillon, I. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33(10)** (1994), 5590.

[vi] K.D. Rendulic, Surf. Sci. **272** (1992), 34.

[vii] W. Brenig, M.F. Hilf, J. Phys. : Condens. Matter. **13** (2001), R61.

[viii] A. Winkler, Appl. Phys. A **67** (1998), 637.

[ix] A. Dinger, C. Lutterloh, J. Küppers, J. Chem. Phys. **114(12)** (2001), 5338.

[x] F. Khanom, A. Aoki, F. Rahman, A. Namiki, Surf. Sci. **536** (2003), 191.

CHAPITRE I

LES INTERACTIONS PARTICULES NEUTRES – SURFACES **L'HYDROGENE EN INTERACTION AVEC LES METAUX ET LE SILICIUM**

LES INTERACTIONS PARTICULES – SURFACES

L'HYDROGENE, LES METAUX ET LE SILICIUM

I.A. – INTRODUCTION

Nous allons aborder dans ce chapitre quelques aspects de l'interaction particule neutre - surface. Le terme particule désignera, selon le contexte, des atomes ou des molécules. Nous nous limiterons au cas où les particules sont dans le domaine des énergies thermiques (quelques dizaines de meV/atome).

Dans les conditions typiques d'une expérience de réaction entre un faisceau de particules et une surface sous ultra-vide, les collisions interparticulaires dans le faisceau sont négligeables aussi bien avant, pendant, qu'après l'interaction avec la surface. Cela permet de considérer uniquement les collisions individuelles particule-surface.

Dans ce premier chapitre, après avoir brièvement exposé notre méthode d'investigation, nous rappellerons d'un point de vue général les différents types d'interactions qui peuvent se produire lors de la collision d'une particule avec une surface. Puis nous terminerons en passant en revue les résultats déjà obtenus dans les systèmes H_2 -H/métal et H_2 -H/silicium.

I.B. – PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE D'INTERACTION PARTICULE-SURFACE

Le principe d'une expérience permettant l'étude de l'interaction entre un type de particule et une surface est relativement simple. Il s'agit de diriger un faisceau de particules dans un état initial connu, sur une surface bien caractérisée puis de déterminer les propriétés des particules émergentes (*Figure I. 1*).

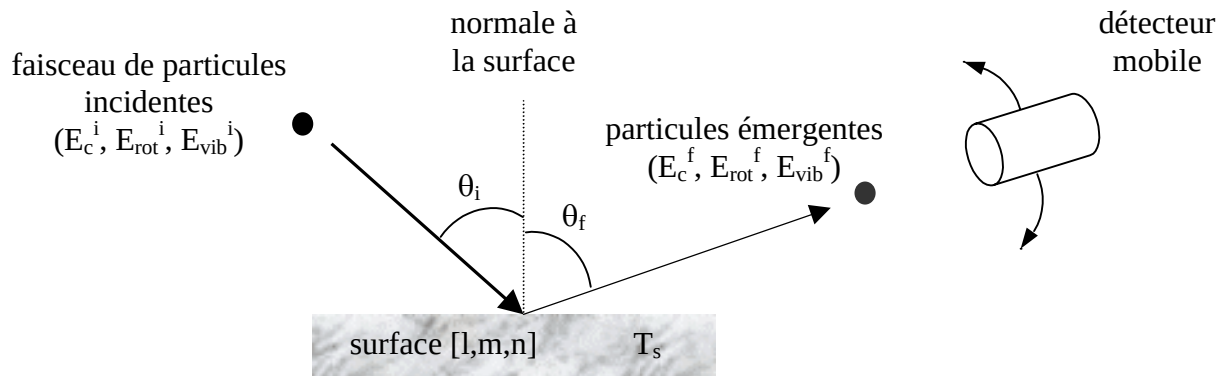


Figure I. 1 : Principe d'une expérience d'interaction particule - surface

Les paramètres connus sont ceux des particules incidentes soit : leur angle d'incidence θ_i , leur énergie cinétique E_c^i , et si nous avons affaire à des molécules, leur énergie interne E_{rot}^i , E_{vib}^i . On doit aussi connaître la nature de la surface, ses propriétés cristallines (structure, orientation (l,m,n), reconstruction a x b), et sa température T_s .

En mesurant les paramètres θ_f , E_c^f , E_{rot}^f , E_{vib}^f des particules émergentes on peut alors extraire des informations sur les événements qui se sont déroulés lors de l'interaction entre les particules incidentes et la surface.

Si les premières expériences de ce type ont été réalisées au moyen de jets effusifs, la grande majorité des résultats obtenus ces quarante dernières années l'ont été avec des jets plus élaborés. En particulier, les jets moléculaires supersoniques qui génèrent des faisceaux de molécules ou d'agrégats monoénergétiques très peu divergents, utilisent une détente adiabatique au travers d'un orifice de petit diamètre [1, 2]. Une autre méthode consiste à réaliser un écoulement de gaz en régime moléculaire dans des capillaires, qui permet ainsi de créer des faisceaux fins de molécules ou d'atomes ayant une distribution d'énergie thermique autour d'une température désirée.

Etant donné les objectifs visés par ce genre d'expérience, il est impératif de minimiser les perturbations extérieures au système étudié, c'est à dire éviter toute contamination de la surface où se déroule l'interaction. Pour donner un ordre de grandeur, si la surface étudiée à un coefficient de collage de un pour une espèce donnée, à une pression résiduelle de 10^{-6} mbar cette surface sera recouverte d'une monocouche d'adsorbat en une seconde. L'échelle de temps d'une expérience étant bien supérieure à la seconde, ce type d'expérience nécessite des conditions d'ultravide (10^{-10} mbar).

Enfin, comme nous cherchons à détecter des produits de réaction diffusés par la surface, les techniques de détection utilisées doivent être sensibles aux très faibles densités de particules et permettre d'atteindre un rapport signal/bruit satisfaisant. Les plus communément utilisées sont la spectrométrie de masse, et les méthodes spectroscopiques laser telles que la fluorescence induite par laser ou l'ionisation multiphotonique résonnante.

Mais avant d'aller plus avant dans la description et la mise au point de notre dispositif expérimental et d'aborder l'étude de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium, nous allons rappeler les différents processus qui peuvent intervenir dans notre type d'étude.

I.C. – LES INTERACTIONS PARTICULES NEUTRES – SURFACES

Lorsqu'une particule s'approche d'une surface (à plusieurs centaines de mètres par seconde, soit plusieurs angströms par picoseconde), plusieurs canaux de réactions sont ouverts (*Figure I. 2*). S'il n'y a pas ou peu d'interaction, la particule est réfléchi, c'est à dire diffusée quasi instantanément dans la direction spéculaire (réflexion élastique) ou autour de celle-ci (réflexion inélastique). En cas d'interaction plus importante, la particule peut être adsorbée, c'est à dire collée sur la surface, par des forces de nature physique (physisorption) ou bien chimique (chimisorption), soit définitivement, soit temporairement. Dans ce dernier cas, la particule adsorbée se libérera de la surface lors d'un processus de désorption et pourra être détectée. Enfin, la particule peut pénétrer dans le solide, on parle alors d'absorption ce qui n'est pas le sujet de notre étude.

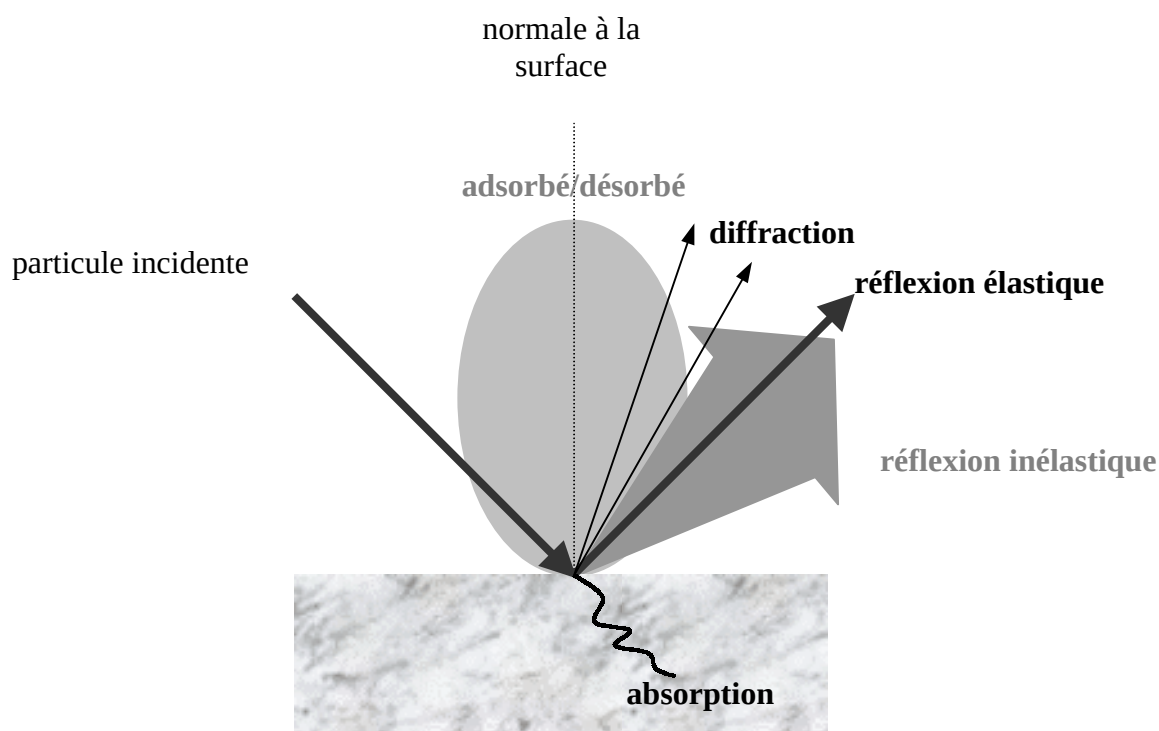


Figure I. 2 : Canaux de réactions ouverts par l'incidence d'une particule sur une surface.

Les interactions peuvent être exprimées suivant deux points de vues complémentaires : celui des échanges d'énergies et celui du temps d'interaction. Dans la suite nous serons attentifs à donner des ordres de grandeur pour ces deux descriptions. En particulier, dans le cas des molécules diatomiques une grandeur caractéristique est à retenir, c'est sa période de vibration qu'il faudra mettre en rapport avec le temps de résidence sur la surface.

I.C.1. – Réflexion

I.C.1.a. – Réflexion élastique - diffraction

Une particule diffusée élastiquement sur une surface repart sous un angle de réflexion égal en valeur absolue à son angle d'incidence (réflexion spéculaire) et aucun échange d'énergie n'a lieu. Expérimentalement, la mesure de la distribution angulaire des particules diffusées permet de discerner les réflexions élastiques des réflexions inélastiques.

Dans le cas des particules légères (atomes d'hélium ou de néon, molécules d'hydrogène), la longueur d'onde de de Broglie associée à leur quantité de mouvement est du même ordre de grandeur que les paramètres de maille du réseau cristallin définissant la surface. Le faisceau incident peut être considéré comme une onde plane se diffractant sur la surface.

La distribution angulaire des particules diffractées est constituée d'une série de « pics » très fin situés entre la direction spéculaire et la normale à la surface. La position de ces pics est dictée par la conservation de l'énergie d'une part, et par la conservation de la quantité de mouvement d'autre part et plus précisément par la conservation de la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde, à un vecteur du réseau réciproque près. On peut ainsi avoir accès au réseau réciproque, c'est à dire à la structure de la surface. La diffraction de l'hélium est un outil puissant pour ce type d'examen [3].

Les intensités relatives du pic spéculaire et des pics de diffraction sont liées à la rugosité (« corrugation ») du potentiel de surface. Dans le cas d'une surface lisse (surface métallique à faible indice [l,m,n]) le pic spéculaire est dominant alors que dans le cas d'une surface avec un potentiel de surface très ondulé, les pics de diffraction proche de la normale seront favorisés. De plus, l'augmentation de la température de surface amène un élargissement des pics de diffraction dû à l'agitation thermique de celle-ci qui diminue la périodicité du solide (effet Debye-Waller).

Dans le cas de molécules incidentes, il faut tenir compte des couplages entre les degrés de liberté. Ainsi il peut y avoir transfert interne d'énergie entre la translation et la vibration, la translation et la rotation et entre la vibration et la rotation. Toutefois dans le cas des molécules diatomiques, la vibration est peu couplée aux autres degrés de liberté de la molécule et ces transferts nécessitent des énergies trop grandes par rapport à celles de nos conditions expérimentales pour être efficaces.

Reste le transfert d'énergie translationnelle–rotationnelle qui doit être particulièrement considéré dans le cas de molécules asymétriques tel que l'hydrogène deutéré (HD) sur Pt(111) [4] ou sur Au(111) [5], qui se manifeste par l'apparition de pics sous-spéculaires.

Les processus de réflexion élastique ne laissant pas le temps aux molécules d'échanger de l'énergie avec la surface, le temps de résidence est très court et certainement inférieur à une période de vibration de la molécule, soit typiquement 10^{-13} s.

I.C.1.b. – Réflexion inélastique

Lorsque la particule a eu le temps d'interagir avec la surface on parle de réflexion inélastique. Un échange d'énergie a eu lieu, et la particule s'échappe de la surface avec un angle sous-spéculaire si cette échange a été à ses dépens.

Plusieurs processus sont susceptibles d'induire un échange d'énergie entre la particule et la surface. Tout d'abord une paire électron-trou à la surface du solide peut être excitée, c'est le processus de « friction électronique » favorisé par les métaux ayant une densité électronique élevée proche du niveau de Fermi (Pd par exemple) et qui a la particularité d'être peu sensible à la masse des particules incidentes. L'importance réelle de ce processus très controversé [6] n'a pas encore été clairement mise en évidence[7].

Ensuite, la perte d'énergie peut être due au couplage entre le bain de phonons de la surface et la rotation/vibration de la molécule incidente (création/annihilation de phonons). Ce processus, bien entendu favorisé par l'augmentation de température de la surface, est dépendant de la masse relative de la particule incidente et la proportion d'énergie transférée peut être évaluée par l'équation de Baule [8, 9, 10] :

$$\frac{\Delta E}{E_i} = 4 \frac{m}{M} \left(1 + \frac{m}{M} \right)^2 \quad (I. 1)$$

avec m la masse de la molécule incidente, M la masse des atomes composants la surface, E_i l'énergie de la particule incidente et ΔE l'énergie transférée au bain de phonons.

Ces créations ou annihilations de phonons sont suffisamment importantes pour être utilisées comme moyen de détermination de la courbe de dispersion des phonons de surface [11] ou bien pour mesurer la diffusion d'adsorbats et certains de leurs modes de vibrations [12] en utilisant des atomes d'hélium incidents.

Enfin, d'autres excitations élémentaires de surface sont susceptibles d'absorber de l'énergie apportée par la particule : magnons, plasmons du solide.

Comme il y a transfert d'énergie avec la surface, le temps de résidence des molécules avec la surface est un peu plus long que dans le cas de la réflexion élastique. La durée maximale d'interaction est généralement évaluée à 10^{-12} s.

I.C.2. – Adsorption

Lorsque la particule incidente interagit fortement avec la surface, son temps de résidence devient non négligeable ($> 10^{-7}$ s). On parle alors d'adsorption, et les échanges d'énergie sont suffisamment importants pour que la particule, lorsqu'elle désorbe, ait perdu toute mémoire de son état initial (énergie cinétique, angle d'incidence...), autrement dit la particule a été thermalisée sur la surface.

L'accommodation des molécules incidentes avec la surface est différente suivant les degrés de libertés considérés [13].

La translation peut être vue comme une grandeur continue et à ce titre les échanges d'énergie avec la surface sont aisés. L'accommodation avec la surface peut être réalisée au bout de seulement quelques collisions.

La rotation est quantifiée. La séparation d'énergie entre les états d'excitation rotationnelle est souvent inférieure à $k_B T_S$ et à la fréquence de Debye (fréquence maximale des phonons du solide), permettant ainsi son accommodation au bout de quelques dizaines de collisions.

La vibration est aussi quantifiée et la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels est souvent plus grande que $k_B T_S$ et la fréquence de Debye. Les échanges d'énergie par vibration se font donc à un rythme plus lent et le nombre de collisions nécessaire à l'accommodation est plus élevé, de l'ordre de 10^4 - 10^6 .

La molécule d'hydrogène étant très légère et ayant des constantes rotationnelles et vibrationnelles plus grandes que la moyenne, le nombre de collisions nécessaires à l'accommodation de ses degrés de libertés demande un ordre de grandeur de plus que celui présenté auparavant.

Deux types d'adsorption existent (*Figure I. 3*), suivant que la particule subit une interaction de nature physique (physisorption) ou bien qu'une liaison chimique ait été formée (chimisorption).

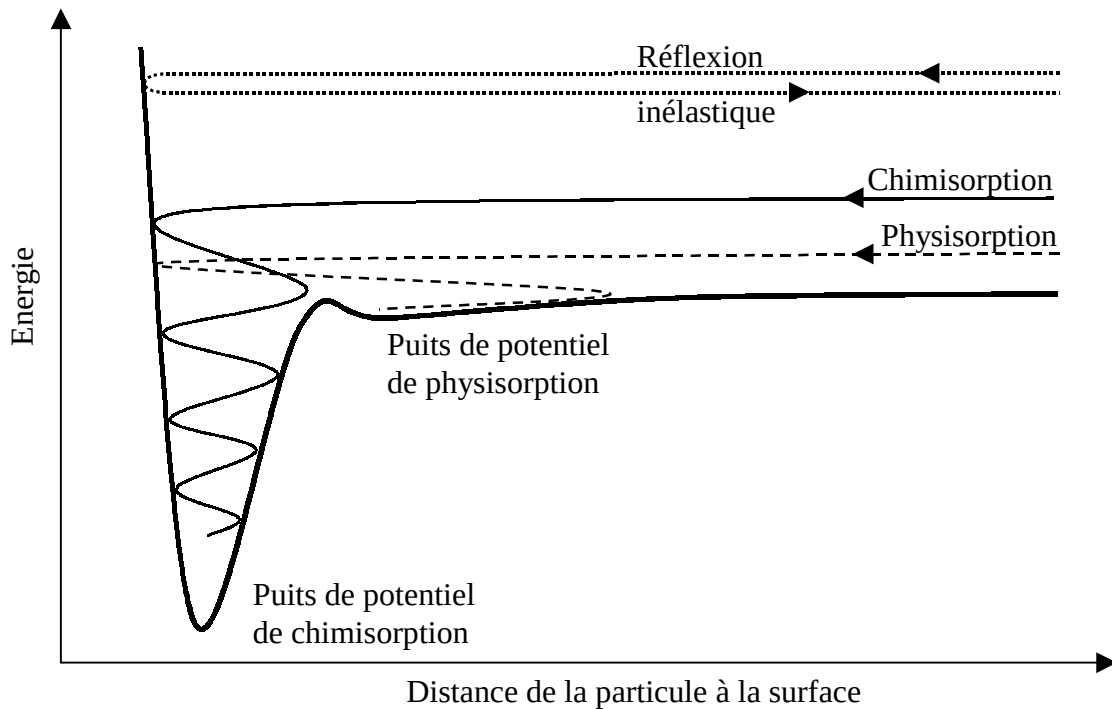


Figure I. 3 : Diagramme de Lennard-Jones représentant une réflexion inélastique, une chimisorption et une physisorption. La courbe de potentiel représente l'énergie d'une molécule ayant une énergie cinétique nulle. Les particules se trouvant au dessus de la courbe de potentiel ont une énergie cinétique égale à la différence d'énergie avec la courbe de potentiel.

Dans le cas de la physisorption, l'interaction faible des nuages électroniques de la particule et des atomes de la surface va permettre la cohésion de l'ensemble. Ces forces à longues distances, de van der Waals, sont très peu énergétiques ($< 0,3$ eV), et certaines espèces comme les gaz rares ne peuvent se lier que de cette manière. Des surfaces particulièrement inertes (graphite, silicium passivé à l'hydrogène, rhénium sulfuré) peuvent favoriser la physisorption mais en général la température de celles-ci doit être basse car l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire à la désorption.

Dans la suite de notre étude, la physisorption pourra être négligée vu les températures que nous considérerons ($T_S \geq 300$ K, $k_B T_S \geq 26$ meV).

I.C.3. – Adsorption : chimisorption

Dans le cas de la chimisorption, les temps de résidence peuvent être très grands (10^{-3} – 10^3 s). Des électrons sont partagés entre la particule adsorbée et la surface : les orbitales électroniques de la particule et de la surface se recouvrent. Ce type d'adsorption est donc localisé et très énergétique (> 1 eV).

On peut diviser la chimisorption en deux familles : l'adsorption non dissociative et l'adsorption dissociative.

I.C.3.a. – adsorption non dissociative

Lorsqu'une molécule (ou un atome) approche d'une surface, les états électroniques du projectile vont interagir avec les états de surface. Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires « incidentes » vont s'élargir et s'abaisser.

Suivant le niveau d'énergie de Fermi de la surface, les états électroniques de frontière (orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus haute – HOMO, et orbitale moléculaire inoccupée d'énergie la plus basse - LUMO) de la molécule incidente seront remplis. En connaissant le taux de remplissage des orbitales liantes et anti-liantes on pourra évaluer la force de la liaison. En étudiant leur géométrie on pourra déterminer de quelle manière seront adsorbées les molécules sur la surface (modèle de Blyholder [14]).

Ainsi, la molécule de CO s'adsorbe généralement bien sur les métaux, le carbone orienté vers la surface, et l'axe CO orienté le long de la normale à la surface [15] à cause de son HOMO non-liante 5σ et de son LUMO anti-liante $2\pi^*$. Ces considérations qualitatives peuvent devenir quantitatives si on s'intéresse en plus aux orbitales autres que celles de frontière.

I.C.3.b. – adsorption dissociative

Si les transferts d'électrons dans les orbitales anti-liantes d'une molécule sont trop importants, ils affaiblissent sa cohésion. La molécule va se dissocier au profit de la création de liaisons atome-surface, par exemple, c'est ce qu'on appelle l'adsorption dissociative.

La molécule d'hydrogène est le prototype même de ce phénomène [16], l'adsorption dissociative de H_2 sur les métaux pouvant être très prononcée.

L'adsorption dissociative peut aussi être décrite d'un point de vue énergétique. La dissociation est vue alors comme une conséquence du fait que l'énergie de formation des liaisons atomes-surface à partir de la molécule est supérieure à l'énergie de dissociation de celle-ci.

I.C.4. – Chimisorption : mécanismes d'adsorption

L'efficacité de la chimisorption d'une espèce sur une surface est représenté par son coefficient de collage. Il peut être sensible à différents paramètres tels que la vitesse de la particule incidente ou la température de la surface. Suivant la réaction du système aux variations de ces conditions expérimentales, on distingue plusieurs mécanismes d'adsorption.

I.C.4.a. – adsorption non activée directe/indirecte

L'adsorption non activée ou spontanée est susceptible d'accueillir les molécules sans discrimination d'énergie. Deux types d'adsorption spontanée peuvent être observés.

L'adsorption non activée directe correspond au cas où la molécule incidente est adsorbée ou réfléchiée dès sa première collision (NO sur Pt(111) [17]). Elle favorise donc les molécules arrivant avec une énergie faible ou moyenne qui entrent aisément dans le puits de potentiel de chimisorption. Les espèces très rapides, par contre, doivent perdre virtuellement leur excès d'énergie cinétique lors de cette unique collision afin d'être capturées. Comme leur probabilité de réflexion (in)élastique devient plus grande, leur coefficient de collage diminue.

La température de la surface n'a que peu d'effet sur le coefficient de collage dans ce mécanisme puisque l'interaction particule-surface est particulièrement courte. Toutefois lorsque la température de surface est très élevée, les molécules désorbent après un temps de résidence très court, si bref qu'il peut devenir difficile de distinguer les molécules adsorbées-désorbées des molécules réfléchies (in)élastiquement [18].

Dans l'adsorption non activée indirecte ou assistée par précurseur (precursor-mediated adsorption), la molécule incidente a perdu suffisamment d'énergie cinétique dans sa composante normale à la surface pour ne pas être réfléchi, mais possède toujours une énergie cinétique parallèle suffisante pour se déplacer sur la surface (CO sur Ni(111) [19]). Elle se trouve dans un état métastable et saute d'un site d'adsorption à un autre. Ce précurseur peut regagner de l'énergie cinétique normale par transfert énergétique avec la surface ou bien par transfert interne d'un degré de liberté à la composante cinétique normale et désorber, ou bien finalement perdre son excès d'énergie par collisions successives et s'adsorber. Son temps de résidence dans l'état métastable peut aller jusqu'à 10^{-6} s.

L'influence de l'énergie cinétique initiale de la molécule ou de la température de surface sur le coefficient de collage est plus complexe car ici entre en jeu des collisions multiples. Cependant la dynamique de piégeage dans un état précurseur est semblable à la dynamique d'adsorption directe et on peut avancer que le coefficient de collage diminue lorsque l'énergie cinétique des particules incidentes augmente.

De même, lorsque la température de surface augmente, la désorption à partir d'un état précurseur augmente. Avec la température, le coefficient de collage a donc tendance à diminuer, sauf si il existe une petite barrière d'énergie entre l'état précurseur et l'état adsorbé, le puits de physisorption pouvant jouer ce rôle. En effet, si la molécule est piégée dans ce puits suffisamment longtemps, elle peut être excitée vibrationnellement par le bain de phonons excités, puis franchir cette petite barrière pour atteindre l'état adsorbé (O_2 sur Pt(111) [20]).

I.C.4.b. – adsorption activée

Dans le cas de l'adsorption activée, un comportement radicalement différent est observé. Alors que la chimisorption est énergétiquement favorable, le coefficient de collage d'une particule incidente de faible énergie sur la surface est faible voir quasiment nul, puis augmente brusquement lorsque l'on accroît l'énergie incidente de la particule. Cette évolution à basse énergie, différente de celle de l'adsorption non activée peut être expliquée par la présence d'une barrière de potentiel avant le puits de chimisorption (*Figure I. 4*).

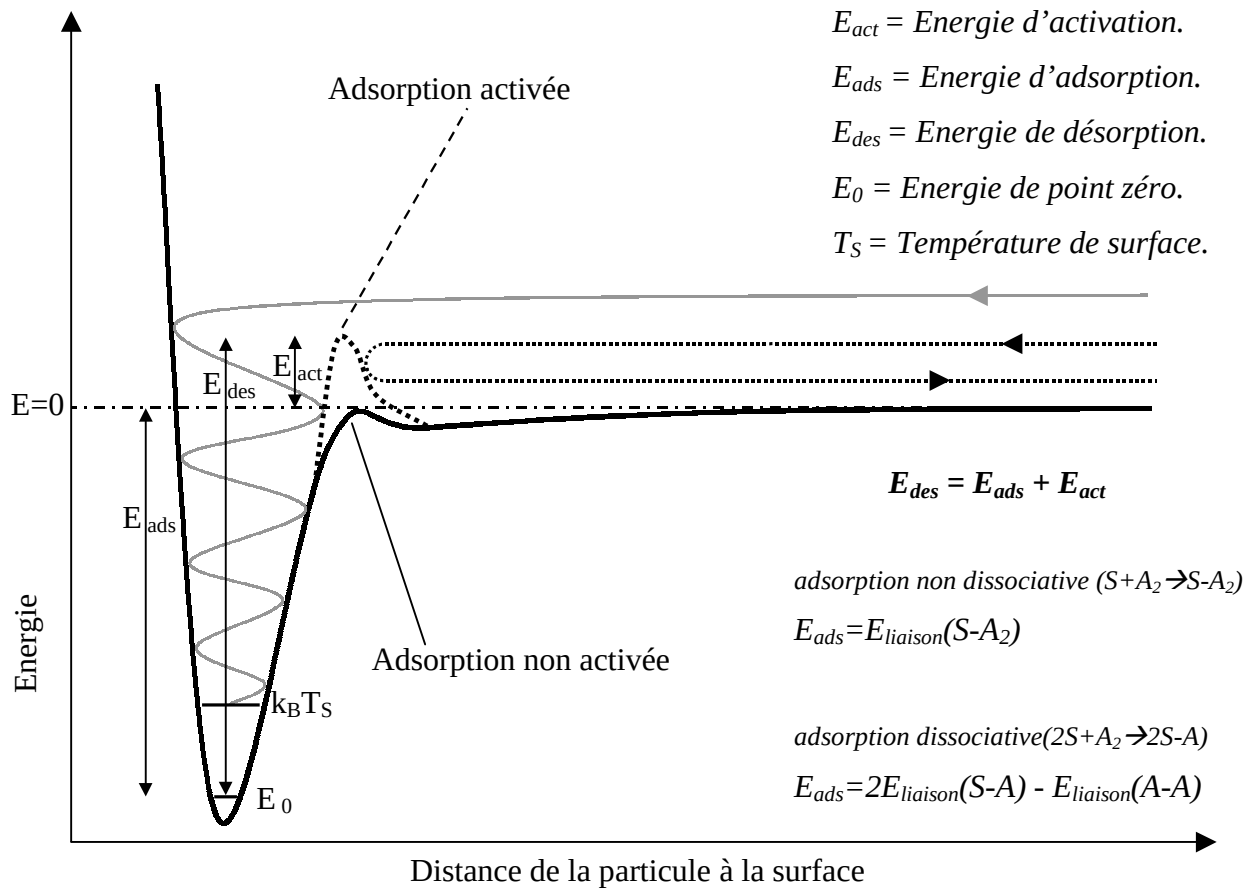


Figure I. 4 : Les deux grandes familles de chimisorption : adsorption activée et non activée. En pointillé est représentée une particule possédant une énergie cinétique insuffisante pour passer la barrière de potentiel, en gris une particule passant la barrière d'activation et s'adsorbant dans le puits de chimisorption. Sont aussi indiquées les énergies caractéristiques de la chimisorption.

La hauteur de cette barrière d'adsorption impose aux molécules voulant entrer dans le puits de chimisorption d'avoir une énergie cinétique incidente supérieure à la hauteur de cette barrière appelée énergie d'activation. Le coefficient de collage des particules possédant une énergie inférieure à celle-ci sera donc nul en l'absence d'effet tunnel, les autres pourront s'adsorber, sauf si leur énergie est trop importante et que la réflexion (in)élastique devient prépondérante comme dans le cas de l'adsorption non activée.

De nombreuses surfaces sont concernées par ce type d'adsorption que ce soit des métaux (H_2 sur Cu [21], N_2 sur W(110) [22]) ou bien des semiconducteurs (H_2 sur Si(111)-(7x7) [23]).

I.C.5. – Désorption

Les particules adsorbées peuvent bien sûr se libérer de la surface. En les détectant et en déterminant leurs caractéristiques on peut extraire de nombreuses informations sur les processus d'adsorption mis en jeu.

La mise en évidence des processus d'adsorption repose sur deux principes : la microréversibilité [24] et le bilan détaillé (detailed balance) [25] qui considèrent, à deux échelles différentes, que la désorption est le processus temporellement inversé de l'adsorption.

On va donc chercher à casser les liaisons chimiques avec la surface en apportant à l'espèce adsorbée suffisamment d'énergie pour atteindre le niveau d'énergie zéro ou bien franchir la barrière d'activation si elle existe. En étudiant la distribution angulaire des molécules désorbantes [26] et en observant l'état de leurs degrés de liberté [27], on peut déterminer si l'adsorption est activée, non activée indirecte ou non activée directe. En appliquant les principes du bilan détaillé [28], une distribution en $\cos^n\theta$ avec $n>1$, une énergie cinétique élevée et une population vibrationnelle « chaude » sont attendues comme indice d'une barrière d'activation à franchir. Une distribution angulaire en $\cos^n\theta$ avec $n=1$, et des molécules émergentes accommodées avec la surface sont plutôt des signes d'adsorption non activée directe, alors qu'une distribution angulaire en $\cos^n\theta$ avec $n<1$ est mesurée pour l'adsorption non activée indirecte.

Le taux de désorption s'exprime souvent par une loi d'Arrhenius simple de la forme :

$$\tau = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{k_B T_s}\right) \quad (\text{I. 2})$$

où A est un facteur pré-exponentiel, représentatif par exemple, du taux maximal de réaction limitée par la diffusion dans la désorption recombinative, E_{des} l'énergie de désorption et T_s la température de la surface.

La désorption étant un processus activé, à la température ambiante les espèces chimisorbées qui s'échappent sont trop peu nombreuses pour suffire au type d'étude considéré. On a donc recours au chauffage de la surface, qui permet en plus l'accès aux différents états liés en observant les valeurs singulières de désorption. Suivant l'évolution de ces températures de désorption des états liés en fonction de la couverture de la surface, on peut avoir accès à la cinétique de désorption des espèces [29].

Les techniques expérimentales utilisées pour apporter l'énergie nécessaire à la désorption sont habituellement la TPD (Thermal Program Desorption) ou TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) [30], l'ESD (Electron Stimulated Desorption)[31, 32] ou la LID (Laser Induced Desorption) [33]. La TPD est la méthode la moins controversée car le processus de désorption par excitation de phonon est simple. La température de surface est accrue régulièrement à des vitesses de l'ordre de quelques Kelvin par seconde permettant un suivi de la quantité des molécules désorbées aisé.

I.C.6. – Désorption induite : mécanismes de réaction

Lors d'une expérience d'interaction particules-surfaces, l'adsorption et la désorption sont des phénomènes qui ont lieu simultanément. Lorsque le taux de couverture de la surface par les espèces chimisorbées devient non négligeable, l'interaction entre particules incidentes et particules adsorbées doit être prise en compte. La désorption induite résultante est intéressante à étudier puisqu'elle permet d'atteindre les mécanismes de réactions de surface mis en jeu, qui sont particulièrement importants dans le domaine de la catalyse ou de la croissance de matériaux par dépôt plasma.

Quatre grands mécanismes peuvent être discernés, la *Figure I. 5* schématise ces différents processus.

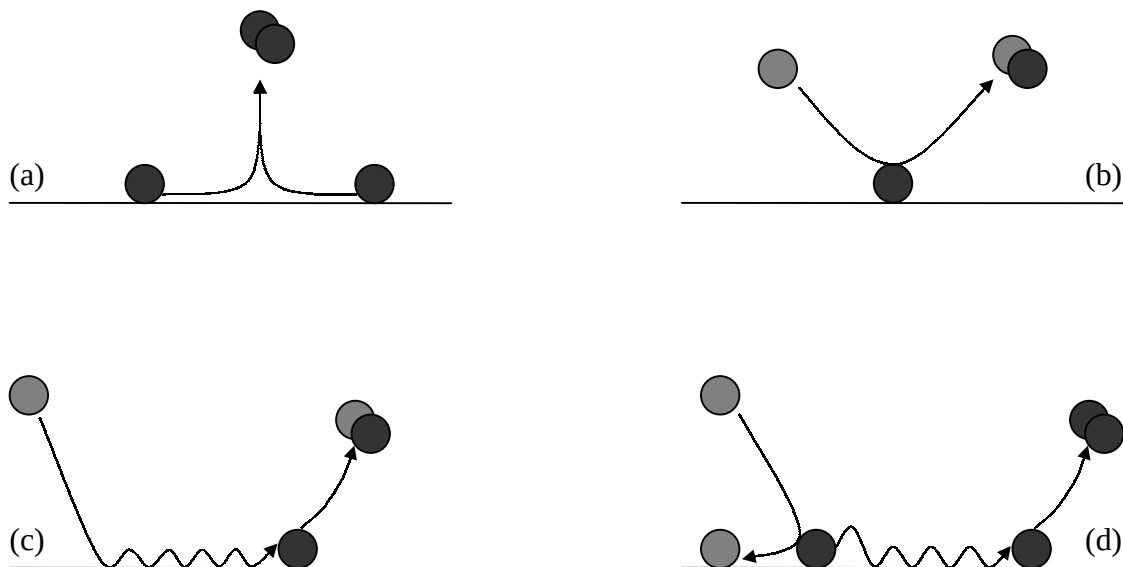


Figure I. 5 : Illustration des mécanismes (a) de Langmuir-Hinshelwood, (b) d'Eley-Rideal, (c) de Harris-Kasemo ou atome chaud, (d) de désorption induite par collision.

I.C.6.a. – Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Le mécanisme de réaction de surface le plus commun est celui où les réactants sont déjà adsorbés en surface, thermalisés, et où ils entrent en collision pour former le produit de réaction. Ce mécanisme est connu sous le nom de Langmuir-Hinshelwood (LH) [34] et résulte de la combinaison de l'adsorption, de la diffusion (par saut sur la surface) et de la désorption.

La cinétique de ce type de réaction peut donc être relativement complexe, même si en général une des étapes de la réaction est cinétiquement limitante.

En sondant l'énergie des molécules émergentes on peut retirer des informations sur les derniers instants de l'espèce créée à la surface. En effet si la molécule désorbée a une température proche de celle de la surface, on peut en déduire qu'une fois formée, cette molécule est restée suffisamment longtemps à la surface pour dissiper l'énergie libérée par sa formation.

I.C.6.b. – Mécanisme d'Eley-Rideal

Une réaction de surface ne nécessite pas nécessairement que toutes les espèces réagissantes soient adsorbées en surface. Une particule venant de la phase gazeuse peut entrer en collision avec un adsorbat et réagir directement avec celui-ci pour générer un produit qui s'échappe instantanément de la surface. Ce mécanisme de réaction d'abstraction est communément appelé mécanisme de Eley-Rideal (ER) [35] et possède une expression de cinétique de réaction relativement simple qui ne dépend que du taux de couverture de la surface et de la pression du réactant en phase gazeuse.

La propriété remarquable de ce type de réaction est que, contrairement à un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, l'un des réactifs n'est pas accommodé à la température de la surface, le produit de réaction peut donc être très énergétique, la mémoire de l'énergie de la particule incidente n'ayant pas été effacée et l'exothermicité de la réaction étant conservée dans le produit. L'utilisation d'espèce incidente plus lourde doit mener à l'observation de différence dans l'efficacité de la réaction (effet isotopique).

De nombreuses expériences ont eu pour but de montrer que ce type de réaction est réalisable. La grande tendance qui en ressort est que les molécules ne réagissent pas suivant ce mécanisme mais seulement certains radicaux comme l'hydrogène atomique sur les surfaces hydrogénées de cuivre [36] ou l'hydrogène atomique sur les surfaces halogénées de silicium [37].

Pour qu'une réaction se déroule suivant un mécanisme de Eley-Rideal, il semble nécessaire qu'elle soit exempte de barrière d'activation [38] et fortement exothermique et même si ces conditions sont réunies, la probabilité d'une telle réaction peut être faible (<50%) [39].

I.C.6.c. – Mécanisme de Harris-Kasemo ou d'atome chaud

Les deux mécanismes précédemment évoqués sont en fait des cas extrêmes de réactions d'un point de vue de l'accommodation des réactants à la surface. Le processus intermédiaire est celui de l'atome chaud, ou mécanisme de Harris-Kasemo [40], dans lequel on considère que l'un des réactants est parfaitement adsorbé alors que l'autre est partiellement accommodé à la surface dans un état précurseur.

L'interaction d'un hydrogène atomique incident avec une surface hydrogénée est un parfait modèle pour ce type de réaction puisque cet atome est très réactif (réaction exothermique sans barrière d'activation) et échange de l'énergie plutôt avec les hydrogènes adsorbés qu'avec la surface (rapport m/M de l'équation (I.1) faible). Son temps de résidence est donc relativement allongé dans l'état précurseur et peut mener, soit à une adsorption, soit à la création d'une molécule d'hydrogène désorbante légèrement excitée, puisqu'une partie des propriétés de l'atome incident (composante parallèle à la surface de l'énergie cinétique) est conservée. L'effet isotopique observé dans le processus d'Eley-Rideal doit être ici atténué.

Une série d'expériences très récentes menées sur le platine recouvert ou non de graphite [41] tend à démontrer que le processus d'Harris-Kasemo est préféré au processus d'Eley-Rideal lorsque le potentiel d'interaction entre le radical incident et la surface augmente. Un potentiel attractif fort semble donc nécessaire pour qu'un atome incident puisse entrer dans un état énergétique de type atome chaud lors de son impact avec la surface.

I.C.6.d. – Désorption induite par collision (Collision induced desorption)

Enfin, un dernier mécanisme existe, celui de la désorption induite par collision. Il s'agit du cas où la particule incidente va entrer en collision avec une espèce adsorbée et lui communiquer une part de son énergie. Cet adsorbat excité va pouvoir se recombinaison avec un autre adsorbat pour former une molécule désorbante de la surface. Ce mécanisme a été tout récemment mis en évidence et des processus différents semblent avoir lieu suivant le type de surface considérée, ce que nous allons voir dans la partie suivante.

I.D. – INTERACTIONS HYDROGENE – METAUX, HYDROGENE – SILICIUM

Notre étude à venir impliquant l'hydrogène atomique et l'hydrogène moléculaire en interaction avec des surfaces de silicium, nous allons exposer dans la dernière partie de ce chapitre les résultats marquants qui ont été trouvés ces vingt-cinq dernières années dans les systèmes impliquant H et H₂ avec deux grandes familles de surfaces d'intérêt, les métaux et les semi-conducteurs.

I.D.1. – La molécule d'hydrogène et l'atome d'hydrogène

La molécule d'hydrogène H₂, ainsi que ses isotopes (la molécule de deutérium D₂ et la molécule d'hydrogène deuteré HD), ont une énergie de liaison voisine de 4,5eV. L'énergie de liaison métal-H (Me-H) ou semiconducteur-H (Sc-H) étant en général supérieure à 2,3eV, l'adsorption dissociative de H₂ est énergétiquement favorable sur les surfaces de ces solides (*Figure I. 6 A*). Ce sont donc d'éventuelles barrières d'activation qui limiteront la cinétique de cette adsorption.

L'atome d'hydrogène s'adsorbe par chimisorption sur l'ensemble des métaux de transitions, le silicium et le germanium, et il a tendance à former des composés stables avec les atomes de ces surfaces dont les liaisons sont de types métalliques ou covalentes pour les semi-conducteurs.

Lors de son approche de la surface, l'atome d'hydrogène acquiert une forte énergie cinétique due à son énergie potentielle égale à la moitié de l'énergie de dissociation de l'hydrogène moléculaire (*Figure I. 6 B*). Il peut induire de nombreux phénomènes tels que l'abstraction ou la collision induite par collision.

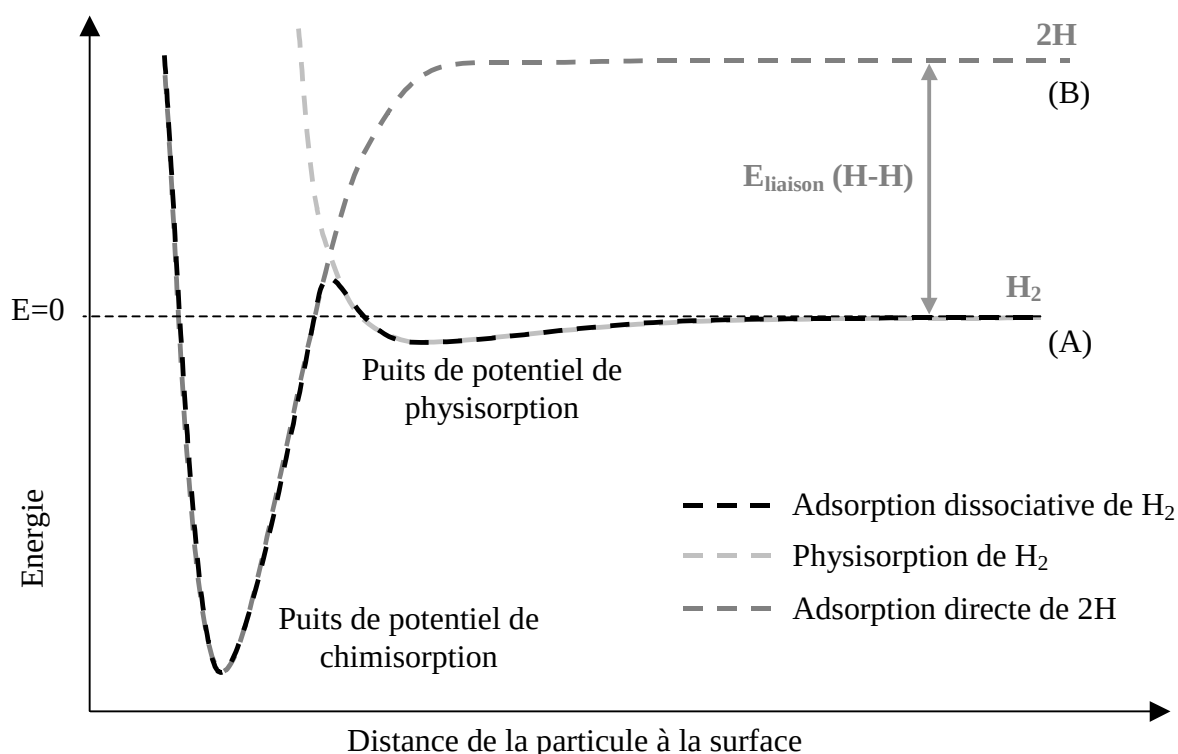


Figure I. 6 : Diagramme de Lennard-Jones de l'adsorption dissociative activée de la molécule d'hydrogène (A) et de l'adsorption directe de l'atome d'hydrogène (B).

L'abstraction d'atomes d'hydrogène adsorbés par des atomes d'hydrogène incidents est fortement exothermique ($Me-H \sim 2,5$ eV, $Si-H \sim 3,5$ eV, $H-H = 4,5$ eV) et, hors énergie de l'atome incident, laisse près de 2eV (1 eV pour le silicium) disponible pour la molécule désorbante et/ou l'excitation de la surface.

Le potentiel d'interaction du système H/silicium étant généralement considéré plus fort que celui des systèmes H/métal, des différences de mécanisme de réaction peuvent être attendues entre ceux-ci.

I.D.2. – Le système hydrogène – métal

I.D.2.a. – H₂/métal

La réflexion élastique, la diffraction et la réflexion inélastique de H₂ sur les surfaces de nickel ont été mises en évidence par Robota *et al.*[42]. Ils observent en particulier que la réflexion élastique est importante sur une surface « lisse » de Ni(111) alors que la diffraction y est quasiment inexistante. Par contre une surface ouverte au potentiel corrugué du type Ni(110) présente des pics de diffraction marqués. Enfin l'utilisation de molécules de D₂ incidentes au lieu de molécules de H₂ étale les pics du spéculaire et de la diffraction, mettant en évidence la réflexion inélastique par couplage au bain de phonons. Toutefois, l'observation de la diffraction de l'hydrogène moléculaire sur les surfaces n'est pas chose aisée, comme le montre les études du système H₂/Cu qui n'ont pas permis l'observation de tels phénomènes [43] malgré les prédictions favorables de la théorie [44].

L'adsorption de H₂ sur les métaux présente une grande variété de comportements suivant la nature des surfaces considérées et leur orientation cristalline. A titre d'exemple, le système H₂/Ni, largement étudié, est particulièrement intéressant car il a permis l'observation de variations de comportement d'une surface au collage de particules suivant son orientation.

Ainsi, le coefficient de collage de H₂ sur Ni(110) est élevé, environ 0,44 [45], et ne varie pas avec la température, suggérant une adsorption non activée directe que confirme la distribution angulaire de la désorption recombinative en $\cos\theta$ [42], alors que le système H₂/Ni(111), présente un coefficient de collage très faible (de l'ordre de 0,05 [46]) et dépend fortement de l'énergie incidente de l'hydrogène moléculaire indiquant une adsorption activée.

Cette présence de barrière d'activation est confirmée par la distribution angulaire en $\cos^5\theta$ de la désorption recombinative, et ne dépend pas de la température de la surface confirmant l'absence de précurseur que supposerait une adsorption non activée indirecte [42].

Etant donné le très grand nombre d'études consacrées au système H₂/métal, une discussion détaillée et précise des résultats obtenus serait fastidieuse. Néanmoins la tendance générale qui semble ressortir de ces études est que l'adsorption dissociative de H₂ est activée pour les métaux nobles (Cu, Ag et Au), avec des barrières d'adsorption d'au moins 0,4eV, et peu activée pour les métaux de transitions tels que le nickel ($E_{\text{act}} \sim 0,1\text{eV}$), voire non activée quand leur orientation permet de présenter aux molécules de H₂ incidents leurs faces ouvertes, moins denses.

Cette différence entre métaux nobles et de transition est probablement liée au remplissage des dernières couches d et s des métaux [47]. Les métaux nobles ayant leur couche (n-1)d pleine, lorsque la molécule de H_2 approche de la surface de métal, il y a recouvrement des orbitales 1s de H_2 et ns du métal, qui se « repoussent » de par le principe d'exclusion de Pauli. Cette répulsion à vaincre correspond à une barrière d'activation importante.

Par contre dans les métaux de transition, la couche d est partiellement occupée et lorsque la molécule d'hydrogène approche, les électrons de la couche ns du métal peuvent aller « se réfugier » dans la couche (n-1)d (le niveau de Fermi étant le même) évitant ainsi une forte répulsion, d'où une barrière d'activation faible voire quasi nulle pour l'adsorption dissociative de H_2 .

D'un point de vue dynamique, on retrouve aussi des différences dans l'adsorption de l'hydrogène moléculaire suivant les systèmes étudiés.

Dans le système H_2/Cu [27], fortement activé, la présence de mécanismes dynamiquement assistés ont été mis en évidence lors de l'observation d'espèces désorbantes dont les états vibrationnels sont « chauffés » (population de $v=1$ 100 fois supérieure à celle attendue par la température de surface) et les états rotationnels légèrement « refroidis » (répartition de population correspondant à $\sim 0,9kT_s$), pouvant indiquer, selon le précepte du bilan détaillé, une adsorption préférentielle des molécules vibrationnellement excitées nécessitant moins d'énergie cinétique pour le franchissement de la barrière d'activation [48]. De même, dans le système H_2/Ni [49], très faiblement activé, un refroidissement léger de la rotation est observé, et aucun chauffage de la vibration n'est clairement mis en évidence.

Mais on ne peut relier directement une désorption excitée rovibrationnellement à une barrière d'activation puisque dans le système $H_2/palladium$, non activée indirecte (très faible barrière d'activation de 0,05eV [50]), une population de $v=1$ dix fois supérieure à celle attendue est observée [51] lors de la désorption.

Le terme de barrière d'activation est en fait une simplification, car pour décrire au mieux la dynamique de ces réactions, il faut prendre en compte la surface d'énergie potentielle (PES) qui reflète plus précisément la réalité de la surface que les diagrammes de Lennard-Jones, en décrivant en plusieurs dimensions les courbes de potentiels d'approche des molécules. Pour décrire au mieux ces PES, il est en fait nécessaire d'avoir un bilan énergétique complet des molécules désorbantes.

Ainsi, dans le système H_2/Cu , la mesure de l'énergie cinétique des espèces désorbées en fonction des états d'énergie interne permet d'évaluer l'importance relative des degrés de liberté pour la promotion de l'adsorption dans un système activé [52]. De même, l'observation expérimentale de l'excitation des différents degrés de liberté d'une molécule désorbante, peut renseigner sur la forme de l'état de transition menant à sa désorption et indiquer la présence de barrière localisée ou de chemin de désorption préférentielle [53]. Par exemple, une molécule de H_2 désorbante excitée vibrationnellement indique un état de transition où la liaison H-H est distendue.

Enfin, l'adsorption dissociative est favorisée par d'éventuels défauts de surfaces telles que lacunes, marches, ou espèces polluantes [54]. D'où l'importance de surfaces propres et bien caractérisées lors d'études d'interactions particules – surfaces.

1.D.2.b. – H/métal

De par sa grande énergie potentielle, l'atome hydrogène est un radical qui réagit fortement avec les métaux. Il peut tout d'abord s'adsorber en surface (probabilité appelée coefficient de collage) ou même s'absorber sous la surface. Si la surface est déjà couverte, l'atome peut se recombiner directement avec une espèce préadsorbée (mécanismes d'Eley-Rideal – ER et d'Harris-Kasemo – HK) ou induire une recombinaison après une collision (collision induced desorption CID). Les résultats présentés ci-après sont essentiellement l'œuvre des équipes autrichiennes de l'Université Technique de Graz, et des équipes allemandes du Max-Planck-Institut für Plasmaphysik de Garching et de l'Université de Bayreuth.

Pendant de nombreuses années, le coefficient de collage de l'hydrogène atomique sur les surfaces métalliques était considéré égal à l'unité, vu que l'énergie potentielle de ce radical est importante (2,25eV). Pourtant, il y a dix ans, Bertel *et al.* [55] ont déterminé un coefficient de collage de seulement 0,18 pour le système $H/Cu(110)$ déclenchant un nombre important de travaux théoriques et expérimentaux [55-69], présentés ci-après, afin d'élucider ce comportement inattendu.

Le coefficient de collage initial (lorsque la surface est nue, noté S_0) varie beaucoup suivant les surfaces considérées. Ces valeurs sont résumées dans le *Tableau I. 1* et correspondent au cas d'atomes ayant un angle d'incidence normal à la surface.

Surface	Cu(110)	Cu(111)	Al(100)	Al(111)	Ni(110)	Ni(111)
S_0	0,18	0,22	0,6	0,6 ou 0,7	0,9	1,0
Référence	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]	[60]

Tableau I. 1 : Coefficients de collage de l'hydrogène atomique sur des surfaces nues de différents métaux.

La différence de coefficient de collage observée peut-être approximativement expliquée par la différence d'énergie de liaison métal-H [58]. On peut calculer ces énergies de liaison à partir des formules en insert de la *Figure I. 4* en ne considérant que la moitié de l'énergie d'adsorption d'une molécule de H_2 ($E_{ads}(H)=1/2E_{ads}(H_2)$). Dans le *Tableau I. 2* on trouve pour différents métaux, les valeurs d'énergie de désorption E_{des} (déterminées par TPD), les énergies d'activation E_{act} (déterminées par expériences de faisceaux moléculaires) et les énergies de liaisons $E_{liaison}$ ainsi déduites.

Surface	Cuivre	Aluminium	Nickel
E_{des} (eV/H)	0,4 [61]	0,37 [62]	0,48 [63]
E_{act} (eV/H)	0,45 [57]	0,50 [64]	0,05 [65]
$E_{liaison}$ (eV/H)	2,2	2,12	2,68

Tableau I. 2 : Energies caractéristiques de l'adsorption de l'hydrogène atomique sur différents métaux. On peut voir que plus l'énergie de liaison est grande, plus le coefficient de collage est proche de l'unité.

Dans le cas de l'aluminium, il a été montré que lorsque l'angle d'incidence tendait vers la parallèle à la surface, le coefficient de collage augmentait [58]. Cela semble indiquer que la dissipation d'énergie du H incident nécessaire à son adsorption est régie suivant un processus multi-collisionnel. Ce mécanisme est aussi suggéré par la grande différence de masse qui existe entre l'atome d'hydrogène et les atomes métalliques considérés qui sont alors faiblement couplés et par l'absence d'observation d'effet isotopique sur la probabilité d'adsorption.

Alors que l'exposition d'une surface sous flux d'hydrogène moléculaire n'amène au mieux qu'à une adsorption dissociative en surface, l'énergie potentielle des atomes d'hydrogène incidents peut suffire à franchir la barrière d'activation qui mène à l'absorption sous la surface. Ce phénomène a déjà été observé sur les surfaces de nickel [66,67] et de cuivre [55] mais pas d'aluminium et se caractérise par un taux de couverture déterminé par TPD qui ne sature pas avec l'augmentation de l'exposition en flux atomique.

Lorsqu'une surface est déjà recouverte d'hydrogène, l'exposition à un flux d'hydrogène atomique va induire des réactions d'abstraction, c'est à dire que les hydrogènes incidents vont arracher les hydrogènes adsorbés en surface, les sites d'adsorption libérés étant immédiatement occupés par les hydrogènes incidents suivants. Ce type de réaction n'a été mis en évidence que récemment avec des expériences utilisant l'hydrogène H et son isotope le deutérium D, afin de quantifier le remplacement d'un isotope par l'autre.

La tendance qui ressort de ces expériences est que la réaction d'abstraction est un processus très efficace. La probabilité de l'abstraction (α) sur une surface saturée est à peu de chose près la même pour les différentes surfaces étudiées comme on peut le voir dans le *Tableau I. 3*. Si la présence d'effet isotopique confirme bien la présence de ER, une évolution de l'abstraction en fonction du taux de couverture de la surface qui dévie de la linéarité (Θ^x avec $x > 1$) indique qu'un mécanisme HK est à prendre en compte.

Surface	Probabilité Abstraction Directe (α)	Dépendance Couverture (Θ^x)	Probabilité CID	Dépendance Couverture (Θ^x)	Probabilité Abstraction Totale
H sur D-Ni(110) [59]	0,26 HD/H	1,3	0,04 D ₂ /H	2,5	0,34 D/H
D sur H-Ni(110) [59]	0,38 HD/D	1,3	0,06 H ₂ /D	2,5	0,40 D/H
H sur D-Ni(111) [68]	0,12 HD/H	~1	0,004 D ₂ /H		0,13 D/H
H(D) sur D(H)-Al(100) [57]	0,4 HD/H	1,4			
H sur D-Al(111) [68]	0,20 HD/H	~1	0,005 D ₂ /H		0,21 D/H
D sur H-Al(111) [68]	0,25 HD/D	~1	0,006 H ₂ /D		0,26 D/H
H sur D-Cu(111) [56]	0,36 HD/H	~1	0,004 D ₂ /H		0,37 D/H
H sur D-Pt(111) [69]	0,19 HD/H		0,07 D ₂ /D		0,33 D/H

Tableau I. 3 : Probabilités d'abstraction et de désorption induite par collisions (CID) sur différentes surfaces métalliques couvertes. La probabilité d'abstraction peut être converti en section efficace de réaction type ER par l'expression : $\sigma(\text{\AA}^2) = \alpha \cdot 10^{16} / \Theta \cdot N_{\text{surf}}$ avec Θ en monocouche (ML) et N_{surf} la densité de site d'adsorption en atomes.cm⁻².

Pour éclaircir les mécanismes mis en jeu, Eilmsteiner *et al.* ont mis en place des expériences visant à mesurer le taux de production du produit de réaction HD en fonction du temps. En plus de l'observation de la production de HD, est apparu un produit inattendu, celui de la recombinaison de l'espèce originellement sur la surface [59] (D_2 si la surface est recouverte de D à l'origine), c'est à dire qu'une désorption induite par collision (CID) a été mise en évidence. Depuis, ce phénomène de CID a été observé sur le Pt(111) [70], l'Al(100) [57] et le Cu(111) [56].

Les cinétiques originales des réactions d'abstraction et de CID dans le cas du platine (augmentation du taux de production de HD et D_2 avant une décroissance exponentielle, au lieu d'une décroissance directe) ont amené à penser que le processus dominant de ces réactions est un mécanisme HK [70]. Un modèle cinétique développé par Kammler *et al.* [71] permet de reproduire fidèlement les caractéristiques cinétiques de nombreux systèmes $H \rightarrow H/\text{Metal}$ en ajustant un paramètre représentatif de la compétition entre l'adsorption et l'abstraction par atome chaud. Il est même possible de prendre en compte les reconstructions de surface dues à l'adsorption de l'hydrogène atomique sur les surfaces.

Enfin, une étude résolue en angle de l'abstraction et de la CID a permis de mettre en évidence la coexistence de ces deux processus d'atome chaud pour une même espèce hétéronucléaire [69]. Certains produits d'abstraction HD désorbent suivant une distribution angulaire piquée vers la normale et légèrement décalée de 3° . Kim et Lee de l'Université Nationale de Séoul supposent que ces HD sont créés majoritairement par des atomes chauds qui n'ont effectué que quelques rebonds en s'enfonçant dans le potentiel fortement corrugué du Pt(111) et ont ainsi perdu la mémoire de leur angle d'incidence. Une fois recombinaison, ils vont être violemment repoussés suivant la normale à la surface, le léger décalage observé étant dû à des réactions de type ER se déroulant en parallèle. Les autres produits d'abstraction HD, ainsi que les produits de désorption induite par collisions D_2 , sont eux émis de manière isotrope autour d'un angle de 45° par rapport à la normale. Ils seraient le résultat « d'atomes chauds secondaires », des espèces incidentes adsorbées portées de nouveau dans un état d'atome chaud suite à la collision avec un autre atome incident, et ayant une grande part de leur énergie cinétique dans la composante parallèle à la surface. L'isotropisme azimuthal serait dû à la perte de mémoire par rebonds multiples de la direction d'impulsion d'excitation. Ces deux types de produits HD émis dans des directions dissemblables possèdent en plus des cinétiques de réaction différentes confirmant bien la diversité de mécanismes qui les crée.

On voit donc que l'interaction de l'hydrogène atomique avec les métaux donne lieu à des mécanismes complexes dont l'interprétation est loin d'être aisée. L'étude de la dynamique de ces phénomènes est susceptible d'apporter des indices complémentaires à ceux récoltés par les études cinétiques. Le nombre d'études dynamiques réalisées à ce jour est très faible, probablement à cause de la difficulté de mise en œuvre de celles-ci, la cinétique de ces réactions étant très rapide. En effet, l'abstraction complète d'une surface couverte d'hydrogène par du deutérium (ou inversement) ne prend que quelques centaines, voire dizaines de secondes avec les flux classiquement fournis par les sources d'hydrogène atomique utilisées ($\sim 10^{14}$ - 10^{15} atomes.cm⁻².s⁻¹ soit $\sim 0,1$ - 1 ML.s⁻¹).

La première étude de ce type, et la plus célèbre, est celle de Rettner et Auerbach d'IBM Almaden, San Jose, réalisée sur une surface de Cu(111) [72-74]. La reconstruction complète de l'énergie des molécules de HD a été effectuée grâce à une modulation de faisceau qui permet de réduire le flux d'hydrogène incident de près de 80%, et à une spectroscopie REMPI focalisée à 4mm de la surface mesurant ainsi les populations rotationnelles et vibrationnelles des molécules recombinées désorbantes intégrées sur un angle de 30°.

Cette étude a montré que les molécules d'hydrogène deutéré créées à partir des D incidents ont une distribution angulaire fortement pointée et asymétrique par rapport à la normale à la surface. Leur énergie cinétique est d'environ 1,1 eV soit un peu moins de la moitié de l'énergie libérée disponible par la réaction d'abstraction (2-3 eV) [72]. De plus, l'énergie vibrationnelle moyenne de ces molécules est d'environ 0,65 eV et l'énergie rotationnelle moyenne d'environ 0,35 eV, soit une énergie moyenne totale des HD créés d'environ 2,1 eV en accord avec l'énergie disponible dans la réaction [73]. Une anti-corrélation des états internes est observée, c'est à dire que dans les états vibrationnels hauts, la rotation est moins excitée que dans les états vibrationnels bas, comportement caractéristique d'une réaction où la quantité d'énergie disponible est fixe. Enfin, des effets isotopiques sont observés puisque les molécules de HD formées à partir de H incidents ont une distribution angulaire moins décalée de la normale, leur énergie cinétique moyenne est inférieure (0,85 eV) et la répartition d'énergie interne différente (0,37 eV dans la rotation et 0,60 eV dans la vibration) [74]. Tout concourt donc à une réaction d'abstraction de type Eley-Rideal.

Les tendances générales de ces résultats ont été retrouvées par les modélisations de Kratzer et Brenig [75] et celles de Jackson et Persson [76, 77]. Toutefois, les modélisations récentes de Kratzer et Brenig sur la distribution angulaire asymétrique suggèrent qu'un processus d'atome chaud est en jeu [78].

La deuxième et dernière étude dynamique réalisée à ce jour pour les métaux a été effectuée par Eilmsteiner et Winkler de Graz, et porte sur la détermination des états rovibrationnels de molécules de D_2 créés par la recombinaison d'atomes de deuterium sur une surface de Ni(110) couverte elle aussi par du deuterium [79].

Les molécules détectées sont donc issues de l'abstraction mais aussi de la désorption induite par collision. Il a été trouvé une énergie rotationnelle moyenne de 0,15 eV et une énergie vibrationnelle moyenne de 0,22 eV, en excès par rapport à la température de la surface. Une anti-corrélation des états internes a été aussi observée, mais aucune mesure d'énergie cinétique n'a été effectuée et il semble peu probable que 1,8 eV y soit présent. Toutefois, il faut rappeler que les énergies internes mesurées résultent des processus d'abstraction et de désorption induite par collision, laissant ainsi penser que les molécules issues de mécanisme d'abstraction sont plus excitées.

I.D.3. – Le système hydrogène – silicium

Ce système se différencie de ceux des métaux par la mise en jeu de liaisons pendantes à la surface des cristaux de silicium. Ce type de liaison très localisé va induire des phénomènes originaux aussi bien dans le cas de l'adsorption dissociative de l'hydrogène moléculaire que dans celui de l'interaction de l'hydrogène atomique. Avant de donner un aperçu des résultats déjà obtenus, nous rappelons les propriétés générales des surfaces de silicium.

I.D.3.a. – Structure de la surface de silicium propre et recouverte d'hydrogène

Un cristal de silicium a une structure diamant, c'est à dire que les atomes le composant sont hybridés sp^3 et sont liés à leurs quatre plus proches voisins sous forme tétraédrique. Quand ce cristal est coupé, des liaisons pendantes sont créées à la surface. Leur nombre par atomes de silicium et leur orientation dépendent de l'angle de coupe. Une surface de Si(111) possédera une ou trois liaisons pendantes par atome de surface alors qu'une surface de Si(100) en aura deux par atome de silicium.

L'énergie de la surface peut être diminuée en reliant ces liaisons pendantes. Ceci amène la surface à se reconstruire, modifiant ainsi sa géométrie. La surface de Si(111)-7x7 reconstruite présente un motif de grande taille complexe décrit par le modèle de Takayanagi [80], alors que la surface de Si(100)-2x1 est simplement décrite par des colonnes de dimères (Figure I. 7) symétriques [81] ou asymétriques [82], la question étant largement débattue [83, 84]. Une liaison pendante par atome de silicium reste disponible sur les surfaces de Si(100)-2x1, pouvant accueillir une espèce incidente afin de minimiser l'énergie de surface.

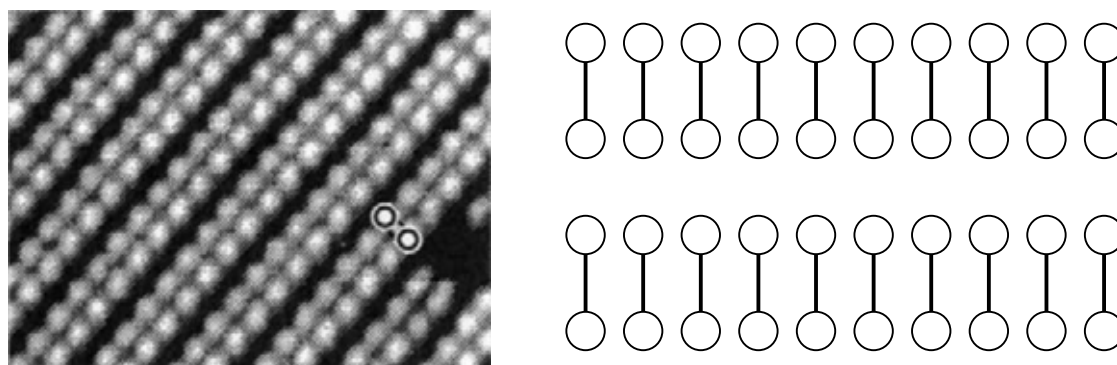


Figure I. 7 : A gauche: visualisation par microscopie à effet tunnel (STM) de la reconstruction du Si(100)-2x1 en colonnes de dimères [85]. A droite : vue de dessus schématisée des colonnes de dimères nus utilisée par la suite.

Lorsqu'une surface de silicium propre est préparée, elle est bien souvent passivée à l'hydrogène, c'est à dire que cette surface est soumise à un flux d'hydrogène atomique afin de combler les liaisons pendantes qu'elle possède et la rendre « inerte ». Dans le cas du Si(100), la surface sur laquelle nous nous focaliserons, plusieurs configurations d'adsorption de l'hydrogène existent suivant la température de la surface lors de la passivation.

La phase monohydrure (SiH) correspond au cas où la liaison pendante par atome est remplacée par une liaison covalente Si-H. Les dimères de silicium étant conservés, le motif de reconstruction reste 2x1 et la couverture maximale est d'une monocouche d'hydrogène ($1\text{ML} = 6,9 \cdot 10^{14} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour Si(100)-2x1 [86]). La formation de dihydrides (SiH₂) résulte de la destruction des dimères et de la captation des deux liaisons pendantes de chaque atome de silicium par des atomes d'hydrogène pouvant induire une reconstruction 1x1 jusqu'à 300K (couverture de saturation de $\sim 1,5\text{ML}$), et une reconstruction 3x1 entre 360K et 410K en alternant des colonnes de dimères monohydrides et des dihydrides [87] (couverture maximale de $1,33\text{ML}$). Enfin, les trihydrides (SiH₃) peuvent être formés en cassant une liaison Si-Si. Ces trihydrides sont probablement les responsables du passage de reconstruction 3x1 $\rightarrow$ 1x1 [88].

La mise en évidence de ces trois phases d'adsorption est possible lorsque l'on effectue une désorption thermique programmée (TPD). On observe alors trois températures caractéristiques de désorption représentative de ces trois phases (*Figure I. 8*).

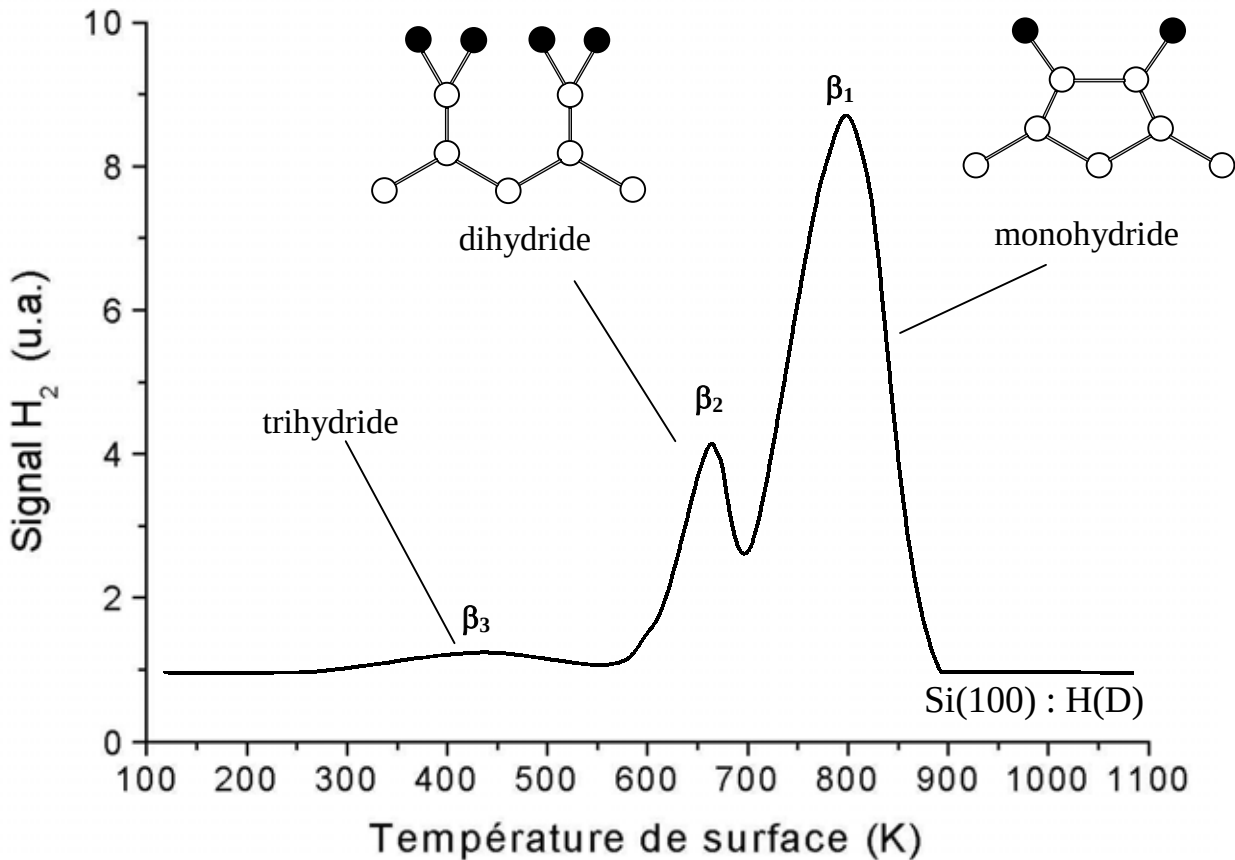


Figure I. 8 : Forme générale d'un spectre de TPD de H_2 sur $Si(100)$ suite à l'exposition de la surface à un flux d'hydrogène à 300K [88]. Chaque pic peut être relié à la disparition d'une phase hydridée. Les cercles blancs représentent les atomes de silicium, les cercles noirs les atomes d'hydrogène.

A partir de ces caractéristiques, on peut déterminer les méthodes qui permettent de préparer les différentes phases. Par exemple, on forme une phase monohydride de $Si(100)-2 \times 1$ en exposant une surface maintenue à 630K à de l'hydrogène atomique ou en réchauffant à cette température une surface passivée à 300K [89]. Cette dernière méthode est pourtant moins « propre » puisque la formation de trihydride est à prévoir pendant la passivation, pouvant induire la gravure de la surface par désorption de silane SiH_4 et de polysilane [90] lors d'une réaction de disproportionation [91], et donc créer des défauts locaux sur la surface.

I.D.3.b. – H₂/silicium

Si la diffraction de l'He sur les surfaces de silicium est utilisée, par exemple, pour observer la reconstruction induite par le recouvrement d'hydrogène [92], la diffraction de molécules d'hydrogène n'a pas été observée à notre connaissance. Pourtant, ce phénomène devrait être non négligeable puisque la diffraction de H₂ est au moins aussi importante que celle de l'He dans le cas des surfaces corruguées comme Ag(111) [93].

De la même manière, nous n'avons pas trouvé d'étude traitant de la réflexion élastique-inélastique malgré le fait que son observation devrait être aisée puisque la première propriété remarquable du système H₂/Si est son très faible coefficient de collage à température ambiante, de l'ordre de 10⁻⁶-10⁻⁸ [94]. La chimisorption dissociative et la désorption recombinative de l'hydrogène moléculaire sur les surfaces de silicium a ainsi été l'objet de nombreuses études, et des résultats surprenants ont soulevé de nombreuses questions qui sont encore loin d'être totalement résolues.

Tout d'abord, en ce qui concerne la désorption recombinative, la cinétique de réaction pour Si(100)-2x1 est différente de celle de Si(111)-7x7, respectivement de premier ordre [95] et de second ordre [96]. Les mécanismes proposés impliquent les sites spécifiques de ces deux surfaces, soit les dimères de Si(100) qui appariant les hydrogènes adsorbés dans la phase monohydrure [97], soit les couples ad-atom/rest-atom du Si(111) [98], rappelant ainsi le caractère localisé de la chimisorption de l'hydrogène sur le silicium. La différence de cinétique observée serait due au fait que l'état de transition est plus facilement accessible dans le cas des dimères que dans le cas du couple ad-atom/rest-atom dont la distance interatomique de 4,4Å est grande comparée au 2,3Å séparant les atomes de silicium d'un dimère de Si(100).

Mais c'est surtout lorsque des éclaircissements ont voulu être apportés quant à la très faible probabilité d'adsorption que la complexité du système H₂/Si est apparue.

Selon les préceptes du bilan détaillé, un coefficient de collage très faible indique l'existence d'une grande barrière d'activation ($E_{\text{act}} > 0,5\text{eV}$). Cette hypothèse semble être confirmée par l'observation d'une adsorption dissociative favorisée pour les molécules ayant une forte énergie cinétique [23], par l'obtention d'une distribution angulaire de désorption fortement piquée [99, 100] et par le fait que les liaisons pendantes du silicium sont composées d'électrons sp³ et qu'il n'existe pas d'états électroniques de type d où ces électrons peuvent se réfugier à l'approche de la molécule d'hydrogène, comme dans le cas des métaux.

Pourtant, la mesure des énergies internes [101, 102] et de l'énergie cinétique [103] des molécules d'hydrogène désorbantes de la surface, réalisée par Kolasinski, Shane et Zare a bien failli renverser ce concept de bilan détaillé.

S'il a été observé que les molécules désorbantes du silicium sont refroidies rotationnellement ($\sim 0,5kT_s$) et excitées vibrationnellement (population de $v=1$ vingt fois supérieure à celle attendue) corroborant la présence d'une barrière d'activation comme dans le cas du cuivre, la mesure de leur énergie cinétique est surprenante puisqu'elle est accommodée à la température de surface suggérant une barrière d'activation $E_{act} < 0,1$ eV. [103]

Cette énigme de la barrière d'activation (« barrier puzzle ») qui est différente suivant que l'on considère l'adsorption ou la désorption a eu un début de réponse avec les modèles développés par Brenig *et al.* [104, 105] et Kratzer *et al.* [106] pour le Si(100). L'origine de cette contradiction peut être expliquée si l'on prend en compte le réseau d'atomes de silicium et les effets de reconstruction.

Lors de l'adsorption de H_2 localisée sur un dimère (« pre-pairing » ou processus intra-dimère), les dimères asymétriques de silicium doivent se mettre dans une configuration planaire pour dissocier l'hydrogène moléculaire. L'énergie nécessaire à cette réorientation est responsable de la haute barrière d'activation pour l'adsorption [106]. Par conséquent, l'augmentation de la température de la surface devrait favoriser l'obtention de cette configuration et augmenter le coefficient de collage, c'est à dire que le collage serait assisté par phonons [104]. Expérimentalement cette tendance a été confirmée par Kolasinski [53] et Bratu *et al.* [107, 108]. Lors de la désorption, une grande partie de l'énergie libérée par la désorption recombinative est transférée au réseau cristallin du silicium, expliquant ainsi l'absence d'excitation de l'énergie cinétique des molécules d'hydrogène désorbées. La formation des liaisons pendantes amène à une relaxation locale reformant les dimères asymétriques. Une étude récente de Buehler et Boland utilisant un STM tend à démontrer l'existence de tels états de transition des dimères [109].

Cependant plusieurs points ne sont pas satisfaisants. Tout d'abord, les études de Brenig *et al.* [105] indiquent systématiquement une énergie cinétique des molécules désorbantes légèrement excitée. Ensuite, la distribution angulaire de désorption recombinative sur Si(100) mesurée par Park *et al.* [99, 100] n'est pas suffisamment étroite pour décrire une barrière d'activation à l'adsorption de 0,7 eV. Enfin, une nouvelle mesure de l'énergie cinétique des molécules désorbées, effectuée par Namiki *et al.* [110], indique une translation excitée.

Très récemment, ces résultats ont été réinterprétés depuis qu'un nouveau chemin d'adsorption de l'hydrogène moléculaire très réactif a été découvert par Heinz *et al.* [111]. Il s'agit de l'adsorption d'une molécule d'hydrogène sur deux dimères adjacents possédant chacun préalablement un hydrogène adsorbé et une liaison pendante. Ce chemin inter-dimères ne possède pas de barrière d'énergie à l'adsorption puisque les liaisons pendantes des dimères partiellement passivés sont très réactives.

A partir de ce chemin, Zimmermann et Pan [112] ont défini deux chemins d'adsorption impliquant des états inter-dimères via les mécanismes 2H et 4H (*Figure I. 9***Erreur! Source du renvoi introuvable.**). Le mécanisme inter-dimères 2H correspond à l'adsorption d'une molécule d'hydrogène sur deux dimères nus pour former deux dimères adjacents partiellement passivés. Le mécanisme inter-dimères 4H correspond à l'adsorption d'une molécule d'hydrogène sur deux dimères partiellement passivés.

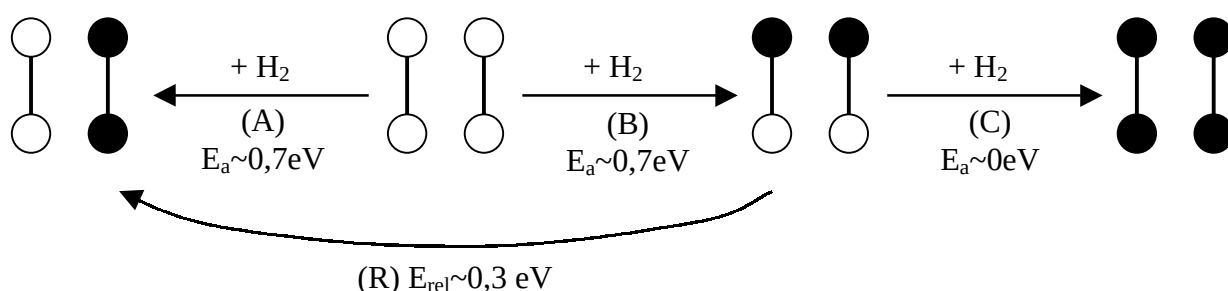


Figure I. 9 : Mécanismes d'adsorption de H_2 : Intra-dimère 2H (« pre-pairing ») (A), inter-dimères 2H (B), et inter-dimères 4H (C). La relaxation (R) de l'état inter-dimères 2H (B) amène à l'état intra-dimère (A). Les énergies d'activations E_a (extrapolées des études théoriques et expérimentales) des mécanismes sont indiquées, ainsi que l'énergie de relaxation. Les cercles noirs correspondent à des atomes de silicium dont la liaison pendante est occupée par un atome d'hydrogène, les cercles blancs à des atomes de silicium où la liaison pendante est libre. Les cercles reliés par un trait représentent les dimères de la surface Si(100)-2x1. Ces dimères s'arrangent en colonnes, une colonne étant ici représentée par deux dimères voisins.

En prenant en compte ces nouveaux mécanismes et de nouveaux résultats expérimentaux, la récente étude théorique de Brenig *et al.* identifient deux régimes d'adsorption/désorption sur le Si(100), dépendant du taux de couverture de la surface Θ [113].

Pour des taux de couverture $\Theta < 0,8\text{ML}$, l'adsorption/désorption de H_2 peut avoir lieu suivant un mécanisme intra-dimère et/ou un mécanisme inter-dimères 2H . Comme ces processus présentent des barrières d'activation, d'un point de vue de la désorption, la vibration des molécules doit être excitée, de même pour la translation ainsi que pour le réseau cristallin de silicium. Ces résultats correspondent aux mesures expérimentales de la vibration par Kolasinski *et al.* [101, 102] et à celles sur la translation de Namiki *et al* [110], toutes deux réalisées par TPD sur une plage de couverture $\Theta < 0,8\text{ML}$. En sommant l'énergie comprise dans les mesures précédentes, on peut vérifier qu'il reste de l'énergie disponible pour exciter la surface [110].

Pour des taux de couverture $\Theta > 0,8\text{ML}$, l'adsorption/désorption de H_2 peut avoir lieu suivant un mécanisme inter-dimères 4H . Comme ce processus ne présente pas de barrière d'activation, d'un point de vue de la désorption, la vibration des molécules doit être moins excitée et la translation thermalisée. Ces résultats correspondent aux mesures expérimentales sur la translation thermalisée de Kolasinski *et al.* [103] effectuées par LID (Laser Induced Desorption) à $\Theta = 1\text{ML}$.

Enfin, si le coefficient de collage augmente en présence d'hydrogène préadsorbé [114], il peut aussi être grandement amélioré au niveau de marches et de défauts de la surface [115, 116]. Les valeurs actuellement admises pour les grandeurs de réactions sont une énergie d'activation à l'adsorption de 0,7 eV dans le système $\text{H}_2, \text{D}_2/\text{Si}(100)$ et de 0,9 eV pour $\text{D}_2/\text{Si}(111)$. L'énergie de désorption par recombinaison de deux atomes d'hydrogène est quant à elle estimée à $E_{\text{des}} = 2,4$ eV [105], ce qui est cohérent avec une énergie de liaison Si-H de $\sim 3,5$ eV que l'on doit fournir deux fois pour former une molécule d'hydrogène liée par 4,5 eV.

I.D.3.c. – H/Silicium, premières approches

Le coefficient de collage de l'hydrogène atomique sur les surfaces de silicium propre a longtemps été considéré par la plupart des auteurs comme proche de l'unité. La réaction d'abstraction sur les surfaces de silicium a été mise en évidence pour la première fois par Abelson *et al.* sur des surfaces de silicium amorphe [117]. Les cinétiques d'adsorption et d'abstraction de l'hydrogène atomique ont depuis été étudiées par de nombreuses équipes.

Les premières séries d'expériences ont été réalisées par Koleske *et al.* [118, 119], Widdra *et al.* [120] et Flowers *et al.* [121] sur du Si(100), dans des conditions d'exposition à l'hydrogène atomique difficilement caractérisables, puisque utilisant une décomposition par filament chaud. Malgré tout, ils ont pu remarquer que si l'adsorption est hautement probable, le taux d'abstraction est lui aussi élevé, de l'ordre de 35-50% de l'adsorption, et que la cinétique d'abstraction est du premier ordre.

Pourtant, ces résultats soulèvent une question. Si la compétition entre l'adsorption et l'abstraction est si élevée, comment se fait-il qu'une surface de silicium à 600K exposée à de l'hydrogène atomique puisse être saturée d'une monocouche ? Plusieurs mécanismes ont été proposés pour interpréter ces résultats préliminaires.

Koleske *et al.* suggèrent un mécanisme d'Eley-Rideal pour expliquer la cinétique de premier ordre d'abstraction du deutérium par l'hydrogène (et inversement), ainsi que l'existence de dihydrides pendant la passivation à l'hydrogène atomique à 600K, qui se décomposent en monohydrure lorsque l'exposition est arrêtée pour permettre le taux de couverture de 1ML.

Widdra *et al.*, proposent un mécanisme de précurseur chaud, dans lequel l'atome d'hydrogène incident est lié à la surface dans des états vibrationnellement excités et rencontre plusieurs sites d'adsorption avant de coller à la surface permettant ainsi une couverture de 1ML stable même durant la passivation.

Flowers *et al.*, pour expliquer la création d'une phase monohydrure saturée, ont développé un modèle de quasi-équilibre impliquant des dihydrides, inspiré par Koleske. L'hydrogène atomique incident réagit sur un dimère monohydrure pour donner un dihydride qui va migrer sur la surface par une réaction d'isomérisation (*Figure I. 10*). Ce dihydride pourra, soit réagir avec un dimère nu ou partiellement nu et mener à la création d'un nouveau monohydrure, soit réagir avec un autre dihydride et former une molécule d'hydrogène désorbante. Pendant la passivation, le taux de couverture est alors légèrement supérieur à 1ML. Lorsque l'exposition à l'hydrogène atomique est arrêtée, les dihydrides sont rapidement perdus, en réagissant entre eux ou avec un atome de silicium nu, laissant une phase monohydrure.

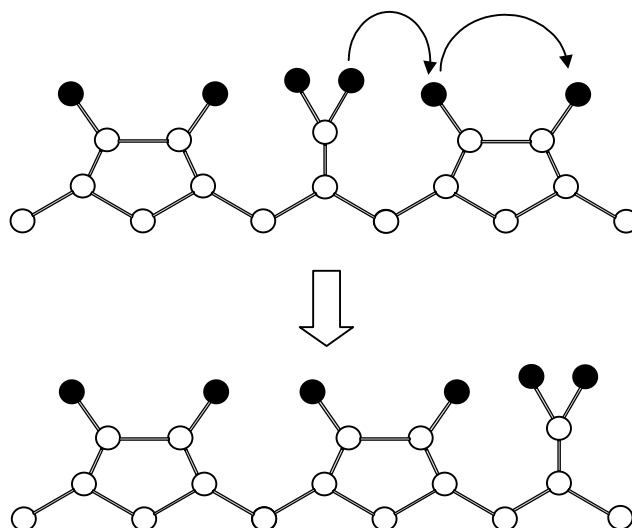


Figure I. 10 : Illustration de la réaction d'isomérisation utilisée dans le modèle de Flowers, responsable de la propagation de l'atome incident par des intermédiaires dihydrides. Les cercles blancs représentent les atomes de silicium, les cercles noirs les atomes d'hydrogène.

I.D.3.d. – H/Silicium, études cinétiques

Ces cinq dernières années, les méthodes expérimentales d'étude de l'interaction de l'hydrogène atomique avec les métaux, c'est à dire l'utilisation de source d'hydrogène atomique au flux caractérisé, ont été appliquées au cas du silicium. Jusqu'à présent, deux groupes ont réalisé de telles études : les allemands de Garching/Bayreuth qui ont étudié la cinétique des processus d'abstraction et de CID sur les métaux [56,70,71], et les japonais de Kitakyushu/Tsukuba qui étudient les interactions molécules/surfaces covalentes [122, 123].

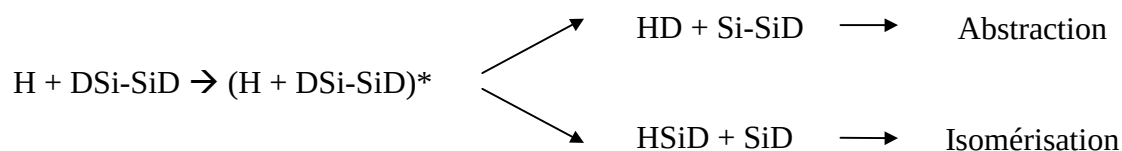
La première équipe, Dinger, Lutterloh, Küppers, a décrit cinétiquement les systèmes H/Si(100) [124] et H/Si(111) [125]. Ils ont mesuré un coefficient initial de collage de 0,5, une probabilité d'abstraction de 0,15, en accord avec les études de Koleske et de Widdra, et une probabilité d'abstraction par CID d'environ 0,009, valeurs du même ordre de grandeur que sur les métaux. Le taux de formation de HD en fonction de la couverture initiale en D est linéaire, indiquant une réaction de premier ordre de type ER ou HK, celui de D₂ variant quadratiquement comme pour un mécanisme de second-ordre de type CID. En utilisant leur modèle cinétique d'atome chaud mis au point pour décrire l'interaction H/métal [71], la cinétique de formation de HD est reproduite et, en le couplant à un modèle de précurseur chaud pour l'adsorption, les valeurs expérimentales trouvées pour l'abstraction et l'adsorption permettent d'expliquer la couverture de saturation de 1ML de la phase monohydride.

Toutefois, des variations inattendues des taux de formation de HD et D₂ en fonction de la température sont observées (quand T_s diminue, CID disparaît), ce qui semble contredire le processus d'atome chaud qui doit y être insensible puisque le précurseur mobile est faiblement lié à la surface. Cette dépendance est expliquée par l'existence d'une barrière à la génération des atomes chauds sur les sites de surfaces occupés et qui pourrait impliquer la vibration d'adsorbats.

La seconde équipe, Namiki, Shimokawa Khanom, Ando *et al.*, a réalisé une série d'expériences sur Si(100) [126] et Si(111) [127] avec des protocoles équivalents. Leurs résultats sont surprenants puisqu'ils diffèrent grandement, sur certains points, des résultats obtenus par l'équipe allemande. Tout d'abord, la proportion de D₂ générée par CID par rapport aux HD extraits est de 30% alors qu'elle n'était que de seulement 6% dans la première série d'expériences. De plus, si le taux de formation de HD en fonction de la couverture initiale en D est bien linéaire pour des couvertures initiales basses, il devient du second ordre pour les taux de couverture élevés. Enfin, le taux de formation de D₂ du à la désorption induite par collision est du quatrième ordre pour Si(100) et du troisième ordre sur Si(111).

Cette équipe a proposé, dans un premier temps, pour décrire leur résultat sur Si(100), de coupler un mécanisme d'Eley-Rideal pour la formation des espèces HD à un modèle de Flowers pour la génération des espèces homonucléaires D₂ [128], malgré l'apparente contradiction de ces deux processus. Le modèle de Flowers implique une cinétique de second-ordre par rapport aux dideuterides, c'est à dire une cinétique du quatrième-ordre par rapport à la couverture en deuterium.

Puis, très récemment, Hayakawa, Ando *et al.* ont proposé un modèle de réaction assistée par complexe chaud pour l'abstraction de HD et la désorption d'espèce homonucléaire [129] sur Si(100), où l'atome incident est piégé dans un état chaud sur un dimère de silicium monodeuté, comme présenté sur le bilan de réaction suivant :



Ce modèle décrit la cinétique de quatrième ordre de CID pour Si(100), mais aussi la cinétique de second-ordre de l'abstraction à couverture initiale importante, et il permet de comprendre la dépendance de ces réactions à la température de surface.

De même, il peut s'appliquer au Si(111), avec quelques modifications qui prennent en compte l'absence des dimères du Si(100), et permet de retrouver la cinétique de troisième ordre du CID. Enfin, les résultats de Dinger *et al.* sont mieux ajustés par ce modèle de complexe chaud que par le modèle d'atome chaud. Le modèle de l'équipe japonaise implique un effet isotopique sur les mécanismes d'abstraction et de CID, prévoit que le mécanisme de CID génère aussi des HD, ce qui est observé, et permet de déterminer un coefficient de collage de 0,6 et une probabilité d'abstraction de 0,4 bien supérieure à celle déterminée par Dinger *et al.*

Vu les différences de résultats (et d'interprétation) de ces deux séries d'expériences, on est en droit de se demander si des conditions expérimentales n'entrent pas en ligne de compte. En effet, l'équipe japonaise utilise un faisceau d'atome généré par plasma radiofréquence de 4mm de diamètre sur un échantillon 13x21mm² exposé à un flux de 6.10^{12} atomes.cm⁻².s⁻¹, alors que l'équipe allemande utilise deux sources, pour éviter la contamination isotopique, d'hydrogène atomique de 0,3 eV dont la distribution d'énergie est large (Boltzmanienne), généré par dissociation thermiques à des flux de 1.10^{14} atomes.cm⁻².s⁻¹ sur des échantillons de 10x10mm², a priori intégralement exposé.

Une autre équipe japonaise, Kubo, Ishii et Kitajima de Tsukuba, a réalisé le même type d'expérience dans des conditions intermédiaires des deux précédentes [130]. En utilisant une source micro-onde générant des hydrogènes atomiques de 0,04 eV à un flux de $1,4.10^{14}$ atomes. cm⁻².s⁻¹, ils observent les réactions d'abstraction et de CID sur des surfaces de Si(100) de 18x18mm² exposées à un faisceau de 7mm de diamètre. Les cinétiques observées et l'utilisation des deux modèles en concurrence, pour ajuster leur résultats, confirment les interprétations apportées par Hayakawa, Shimokawa, Khanom *et al.*.

Enfin, l'absorption à proximité de la surface de l'hydrogène atomique a été mise en évidence depuis 1999 sur Si(100) [131, 124], Si(111) [125] et Si(110) [132] par Kang, Jo, Lee et par Dinger, Lutterloh et Küppers. Cette absorption ne se réalise sous flux d'hydrogène atomique qu'au dessus d'une certaine température de surface (300K pour Si(100), 400K pour Si(111)). De plus, ces espèces semblent pouvoir être extraites du volume, comme Dinger *et al.* ont pu le mettre en évidence. L'abstraction, par atomes chauds dans leur modèle, de ces espèces absorbées se fait avec une section efficace plus faible ($1\text{\AA}^2$) que pour les espèces adsorbées ($3\text{\AA}^2$) confirmant bien leur localisation dans un site géométriquement moins favorable à l'abstraction, c'est à dire sous la surface.

Par contre, il semble que les équipes japonaises de Kitakyushu/Tsukuba n'ont pas observé cette phase absorbée. L'utilisation de faisceau d'hydrogène atomique moins énergétique et/ou l'exposition des surfaces à des doses plus faibles pourrait expliquer cette absence d'absorption.

I.D.3.e. – H/silicium, études dynamiques

Les études dynamiques des réactions d'abstraction et de CID sur les surfaces de silicium sont susceptibles d'apporter des informations complémentaires sur les mécanismes mis en jeu, mais ce type d'étude est encore moins avancé que pour les métaux. A ce jour, deux expériences ont été menées, afin de déterminer la distribution angulaire du produit de réaction HD et son énergie cinétique.

Les mesures d'énergie cinétique des HD recombinés, réalisées par S.A. Buntin [133, 134], concernent des atomes incidents de fortes énergies comprises entre 1,1 eV et 3,2 eV. Le résultat est que l'énergie cinétique moyenne des HD spéculaires est plus ou moins indépendante de l'énergie des atomes incidents et égale à 1,2-1,3 eV, avec un étalement progressif de la distribution d'énergie quand on augmente l'énergie incidente.

Buntin suppose alors que si on a bien un processus du type ER pour les énergies incidentes de 1,1 eV, l'échange d'énergie avec la surface devient important pour les atomes de haute énergie. De plus il détermine une probabilité d'abstraction de l'ordre de 0,3 en accord avec les résultats obtenus par études cinétiques.

L'étude de distribution angulaire de Takamine et Namiki [135] présente des résultats intrigants. Si ils observent une distribution angulaire de D₂ généré par désorption recombinative fortement piquée vers la normale, celle des molécules de HD créées par abstraction est piquée autour d'un angle de 20° par rapport à la normale. Ce décalage d'angle, est bien plus grand que dans le cas du cuivre (3° par rapport à la normale à la surface). Takamine et Namiki suggèrent de mettre en relation cette valeur avec l'orientation de la liaison Si-H du dimère de Si(100) sur lequel l'expérience a été menée et qui est d'environ 20° par rapport à la normale à la surface [136] ou 22,3° [137]. Cette hypothèse a été énoncée avant la réalisation des études cinétiques qui ont données naissance au modèle de complexe chaud. Cependant ces résultats doivent être considérés avec précaution puisque la configuration expérimentale est loin d'être idéale. En effet, l'angle entre la source d'hydrogène et le détecteur étant fixé à 60°, les distributions angulaires des molécules désorbantes sont réalisées avec un angle d'incidence variable.

I.D.3.f. – H/silicium, approches théoriques

Enfin, quelques développements théoriques ont été apportés au système H/Si, qui, comme pour les expériences de cinétiques, s'opposent par certains points.

Les calculs de trajectoire en dynamique moléculaire des réactions d'abstraction $H \rightarrow D$ -Si dans la phase monohydrate de Si(100) de Kratzer [138] ont montré que les processus mis en jeu sont plus complexes qu'un simple mécanisme direct. Dans le cas d'atomes incidents de 0,1-0,2 eV sur une surface monohydratée saturée, 15% des atomes incidents sont rétrodiffusés, 80% mènent à la formation de produits HD (émis à $\pm 50^\circ$ de la normale à la surface) et 4% à la formation de D₂. Le mécanisme d'atome chaud est préféré au mécanisme ER car aucun effet isotopique fort est remarqué dans l'excitation des molécules désorbantes, qui est importante. Les résultats sur la proportion de D₂ générée par rapport à celle de HD sont en bon accord avec les résultats de Dinger *et al.* et leur modèle d'atome chaud.

Dans le cas d'atomes incidents de 1-3 eV, Kratzer observe que les HD se forment majoritairement par un mécanisme d'atome chaud de type HK, et que leur distribution d'énergie s'étale autour d'une valeur moyenne plus ou moins fixe lorsque les atomes incidents deviennent plus énergétiques [139] tout comme dans les expériences de Buntin.

Hansen et Vogl [140] ont quant à eux, modélisé en dynamique moléculaire classique des H incidents de 0,1-0,2 eV sur une surface de Si(100). Contrairement à Kratzer, ils permettent aux espèces incidentes de s'adsorber sur la surface saturée, ce qui donne des résultats différents. Ils prédisent une probabilité d'adsorption de 0,6 quelque soit le taux de couverture de la surface, une probabilité de mécanisme d'abstraction ER de 0,4 et une réflexion des espèces incidentes de l'ordre du pour cent. Par contre, aucun mécanisme d'atome chaud, ni de formation d'espèce par CID n'est observé. On peut remarquer que leur probabilité d'ER est grande par rapport aux résultats expérimentaux de Koleske *et al.* et Dinger, Lutterloh, Küppers *et al.*, qui indiquent une probabilité d'ER égale à 0,36 fois la probabilité d'adsorption, mais est en accord avec les résultats de Hayakawa, Shimokawa, Khanom *et al.* Ces derniers, en remarquant que le modèle de Kratzer néglige la formation de dihydride, expriment ainsi leur préférence pour l'étude théorique de Hansen et Vogl.

Une dernière étude menée par Tok *et al.* [141], identifie des états précurseurs métastables dans des configurations qui pourraient se rapporter à des complexes chauds et dont les évolutions mimeraient des réactions d'isomérisation. Toutefois, aucune dynamique de réaction n'est explorée.

I.E. – CONCLUSION : SITUATION DE CE TRAVAIL DE THESE

L'interaction de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique avec les métaux est un sujet qui a mobilisé de très nombreuses équipes durant ces vingt-cinq dernières années. Les propriétés de ces systèmes sont désormais relativement bien connues. Le rôle de la structure électronique de la surface considérée semble être de première importance quant à l'adsorption des espèces moléculaires, et plus particulièrement la forme des surfaces d'énergie potentielle, dont les caractéristiques peuvent être déterminées lors d'expériences explorant l'adsorption ou la désorption des molécules en fonction de leur énergie globale. Les études concernant l'interaction de l'hydrogène atomique avec les métaux nus ou couverts ont quant à elles confirmé l'exothermicité du système. De nombreux canaux de réactions ont été mis à jour (adsorption, absorption, abstraction, désorption induite par collision) et la compétition entre les mécanismes d'Eley-Rideal et d'atome chaud établie.

Par contre, l'interaction de H_2 et de H avec les surfaces semiconductrices est un sujet d'étude assez récent, et a révélé des comportements très différents de ceux observés sur les métaux. Le caractère localisé des liaisons de surface du silicium ainsi que l'existence de nombreuses reconstructions induisent des phénomènes tout à fait surprenant. L'hydrogène moléculaire interagit très peu avec les surfaces de silicium, mais est très sensible à la configuration géométrique de ses liaisons pendantes. Lorsque l'hydrogène est adsorbé en surface, il est très stable et sa désorption répond à des mécanismes complexes liés aux reconstructions de surface. Quant à l'hydrogène atomique, ses interactions avec les surfaces semiconductrices commencent à peine à être comprises, le détail des mécanismes étant encore très controversé. Certains conservent un point de vue similaire à ceux impliquant les métaux et adoptent le mécanisme d'atome chaud, alors que d'autres suggèrent de prendre en compte le caractère localisé des liaisons Si-H, pour proposer un mécanisme de complexe chaud.

Si ce dernier modèle semble prendre le dessus, il est toutefois souhaitable de compléter notre connaissance du système H/Si par des études dynamiques rigoureuses dont les conditions de réalisations se rapprochent de celles des expériences cinétiques. En particulier, la détermination de la distribution angulaire des espèces recombinaisonnées en fonction de l'angle d'incidence, et l'évaluation de l'énergie globale de celles-ci permettraient d'affiner la description des mécanismes mis en jeu.

Ce sont ces types d'expériences que nous nous proposons de réaliser. Nous disposons au laboratoire d'une installation expérimentale sous ultravide qui permet de réaliser l'étude des interactions entre un jet directif et une surface propre, en mesurant la distribution angulaire et l'énergie interne des produits de réaction. Ce montage a été conçu pour l'étude des collisions d'agrégats de van der Waals avec des surfaces. Par conséquent, nous allons modifier et améliorer ce dispositif pour qu'il puisse convenir à l'étude de l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium, et ainsi effectuer des mesures dynamiques de l'hydrogène recombiné sur ce type de surfaces.

-
- [1] E.W. Becker, K. Bier, W. Henkes, Z. Physik. **146** (1956), 333.
 - [2] R. Campargue, J. Phys. Chem. **88(20)** (1984), 4466.
 - [3] J. Lapujoulade, Surf. Sci. **108** (1981), 526.
 - [4] J.P. Cowin, C-F. Yu, S.J. Sibener, L. Wharton, J. Chem. Phys. **79(7)** (1983), 3537.
 - [5] U. Harten, J.P. Toennies, C. Wöll, J. Chem. Phys. **85(4)** (1986), 2249.
 - [6] K. Schönhammer, O. Gunnarsson, Surf. Sci. **117** (1982), 53.
 - [7] H. Metiu, J.W. Gadzuk, J. Chem. Phys. **74(4)** (1981), 2641.
 - [8] F.O. Goodman, J. Phys. Chem. Solids **23** (1962), 1269.
 - [9] F.O. Goodman, Y.H. Wachman, J. Chem. Phys. **46(6)** (1967), 2376.
 - [10] G. Doyen, T.B. Grimley, Surf. Sci. **91** (1980), 51.
 - [11] R.B. Doak, J.P. Toennies, Surf. Sci. **117** (1982), 1.
 - [12] A.P. Graham, J.P. Toennies, Surf. Sci. **428** (1999), 1.
 - [13] R.D. Levine, R.B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity (1987), Chapitre 6, New York : Oxford University Press.
 - [14] G. Blyholder, J. Phys. Chem. **68(10)** (1964), 2772.
 - [15] J.C. Campuzano, The adsorption of carbon monoxide by the transition metals, in *The Chemical Physics of Solids Surfaces and Heterogeneous Catalysis : Chemisorption Systems*, vol.3a, eds D.A. King, D.P. Woodruff (1990), p389, Amsterdam : Elsevier.
 - [16] G.R. Darling, S. Holloway, Rep. Prog. Phys. **58** (1995), 1595.

- [17] J.A. Serri, J.C. Tully, M.J. Cardillo, J. Chem. Phys. **79(3)** (1983), 1530.
- [18] M. Head-Gordon, J.C. Tully, C.T. Rettner, C.B. Mullins, D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. **94(2)** (1991), 1516.
- [19] S.L. Tang, M.B. Lee, J.D. Beckerle, M.A. Hines, S.T. Ceyer, J. Chem. Phys. **82(6)** (1985), 2826.
- [20] C.T. Rettner, C.B. Mullins, J. Chem. Phys. **94(2)** (1991), 1626.
- [21] H.A. Michelsen, C.T. Rettner, D.J. Auerbach, The adsorption of hydrogen at copper surfaces : a model system for the study of activated adsorption, in *Surface Reactions : Springer Series in Surface Sciences*, vol.34, ed R.J. Madix (1994), p185, Berlin : Springer.
- [22] C.R. Arumaianayagam, R.J. Madix, Prog. Surf. Sci. **38** (1991), 1.
- [23] K.W. Kolasinski, W. Nessler, K-H. Bornscheuer, E. Hasselbrink, J. Chem. Phys. **101(8)** (1994), 7082.
- [24] R.C. Tolman, Proc. Nat. Acad. Amer. **11** (1925), 436.
- [25] R.H. Fowler, E.A. Milne, Proc. Nat. Acad. Amer. **22** (1925), 400.
- [26] G. Comsa, R. David, Surf. Sci. Rep. **5** (1985), 145.
- [27] G.D. Kubiak, G.O. Sitz, R.N. Zare, J. Chem. Phys. **83(5)** (1985), 2538.
- [28] K.D. Rendulic, Surf. Sci. **272** (1992), 34.
- [29] K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, Surf. Sci. **54** (1976), 365.
- [30] D.A. King, Surf. Sci. **47** (1975), 384.
- [31] D. Menzel, R. Gomer, J. Chem. Phys. **41** (1964), 3311.
- [32] M.L Knotek, P.J. Feibelman, Surf. Sci. **90** (1979), 78.
- [33] T.J. Chuang, Surf. Sci. Rep. **3** (1983), 1.
- [34] C.N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change (1940), Oxford : Clarendon Press.
- [35] D.D. Eley, E.K. Rideal, Nature **146(3699)** (1940), 401.
- [36] C.T. Rettner, D.J. Auerbach, Surface Science **357-358** (1996), 602.
- [37] C.C Cheng, S.R. Lucas, H. Gutleben, W.J. Choyke, J.T. Yates Jr, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992), 1249.

- [38] W.H. Weinberg, Kinetics of surfaces reactions, in *Dynamics of Gas-Surface Interactions*, eds C.T. Rettner, M.N.R. Ashfold (1991), p.171, Cambridge : The Royal Society of Chemistry.
- [39] D.V. Shalashilin, B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys. **110(22)** (1999), 11038.
- [40] J. Harris, B. Kasemo, Surf. Sci. **105** (1981), L281.
- [41] S. Wehner, J. Küppers, J. Chem. Phys. **111(7)** (1999), 3209, 3218, 3225.
- [42] H.J. Robota, W. Vielhaber, M.C. Lin, J. Segner, G. Ertl, Surf. Sci. **155** (1985), 101.
- [43] A. Hodgson, J. Moryl, H.B. Zao, Chem. Phys. Lett. **182(2)** (1991), 152.
- [44] G.R. Darling, S. Holloway, Surf. Sci. **304** (1994), L461.
- [45] H.P. Steinrück, M. Luger, A. Winkler, K.D. Rendulic, Phys. Rev. B **32(8)** (1985), 5032.
- [46] A. Winkler, K.D. Rendulic, Surf. Sci. **118** (1982), 19.
- [47] J. Harris, Appl. Phys. A **47** (1988), 63.
- [48] H.A. Michelsen, D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. **94(11)** (1991), 7502.
- [49] G. Požgainer, K.D. Rendulic, A. Winkler, Surf. Sci. **307-309** (1994), 344.
- [50] Ch. Resch, H.F. Berger, K.D. Rendulic, E. Bertel, Surf. Sci. **316** (1994), L1105.
- [51] L. Schröter, S. Küchenhoff, R. David, W. Brenig, H. Zacharias, Surf. Sci. **261** (1992), 243.
- [52] H.A. Michelsen, C.T. Rettner, D.J. Auerbach, R.N. Zare, J. Chem. Phys. **98(10)** (1993), 8294.
- [53] K.W. Kolasinski, Int. J. Mod. Phys. B, **9(21)** (1995), 2753.
- [54] K.D. Rendulic, Appl. Phys. A **47** (1988), 55.
- [55] U. Bischler, P. Sandl, E. Bertel, T. Brunner, W. Brenig, Phys. Rev. Lett. **70(23)** (1993), 3603.
- [56] T. Kammler, J. Küppers, J. Chem. Phys. **111(17)** (1999), 8115.
- [57] J. Boh, G. Eilmsteiner, K.D. Rendulic, A. Winkler, Surf. Sci. **395** (1998), 98.
- [58] A Winkler, Appl. Phys. A **67** (1998), 637.
- [59] G. Eilmsteiner, W. Walkner, A. Winkler, Surf. Sci. **352-354** (1996), 263.

- [60] H. Premm, H. Pölzl, A. Winkler, Surf. Sci. Lett. **401** (1998), L444.
- [61] G. Anger, A. Winkler, K.D. Rendulic, Surf. Sci. **220** (1989), 1.
- [62] A. Winkler, G. Požgainer, K.D. Rendulic, Surf. Sci. **251-252** (1991), 886.
- [63] K. Christmann, Surf. Sci. Rep. **9(1-3)** (1988), 1.
- [64] H.F. Berger, K.D. Rendulic, Surf. Sci. **253** (1991), 253.
- [65] K.D. Rendulic, G. Anger, A. Winkler, Surf. Sci. **208** (1989), 404.
- [66] A.D. Johnson, K.J. Maynard, S.P. Daley, Q.Y. Yang, S.T. Ceyer, Phys. Rev. Lett. **67(7)** (1991), 927.
- [67] T. Kammler, S. Wehner, J. Küppers, Surf. Sci. **339** (1995), 125.
- [68] H. Pölzl, G. Strohmeier, A. Winkler, J. Chem. Phys. **110(2)** (1999), 1154.
- [69] J-Y. Kim, J. Lee, J. Chem. Phys. **113(7)** (2000), 2856.
- [70] S. Wehner, J. Küppers, J. Chem. Phys. **108(8)** (1998), 3353.
- [71] T. Kammler, D. Kolovos-Vellianitis, J. Küppers, Surf. Sci. **460** (2000), 91.
- [72] C.T. Rettner, Phys. Rev. Lett. **69(2)** (1992), 383.
- [73] C.T. Rettner, D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **74(22)** (1995), 4551.
- [74] C.T. Rettner, D.J. Auerbach, J. Chem. Phys. **104(7)** (1996), 2732.
- [75] P. Kratzer, W. Brenig, Surf. Sci. **254** (1991), 275.
- [76] B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys. **96(3)** (1992), 2378.
- [77] B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys. **103(14)** (1995), 6257.
- [78] P. Kratzer, W. Brenig, Z. Phys. B **99(4)** (1996), 571.
- [79] G. Eilmsteiner, A. Winkler, Surf. Sci. **366** (1996), L750.
- [80] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, Surf. Sci. **164** (1985), 367.
- [81] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30** (1959), 917.
- [82] J.D. Levine, Surf. Sci. **34** (1973), 90.
- [83] M.J. Cardillo, W.R. Lambert, Surf. Sci. **168** (1986), 724.

- [84] R. Wiesendanger, D. Bürgler, G. Tarrach, H-J. Güntherodt, L.V. Shvets, J.M.D. Coey, Surf. Sci. **274** (1992), 93.
- [85] J. Dabrowski, H-J. Müssig, Silicon surfaces and formation of interfaces, p.151, (2000) Singapore : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [86] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, Surf. Sci. Rep. **35** (1999), 1.
- [87] J.J Boland, Surf. Sci. **261** (1992), 17.
- [88] C.C. Cheng, J.T. Yates, Jr., Phys. Rev. B **43** (1991), 4041.
- [89] T. Sakurai, H.D. Hagstrum, Phys. Rev. B **14(4)** (1976), 1593.
- [90] S.M. Gates, R.R. Kunz, C.M. Greenlief, Surf. Sci. **207** (1989), 364.
- [91] C. Lutterloh, M. Wicklein, A. Dinger, J. Biener, J. Küppers, Surf. Sci. **498** (2002), 123.
- [92] H. Yang, E.F. Greene, Surf. Sci. **440** (1999), 327.
- [93] A. Liebsch, J. Harris Surf. Sci. **130** (1983) L349.
- [94] G. Schulze, M. Henzler, Surf. Sci. **124** (1983), 336.
- [95] U. Höfer, L. Li, T.F. Heinz, Phys. Rev. B **45(16)** (1992), 9485.
- [96] G.A. Reider, U. Höfer, T.F. Heinz, J. Chem. Phys. **94(5)** (1991), 4080.
- [97] M.L. Wise, B.G. Sherman, L.B. Lewis, P. Gupta, P.A. Coon, S.M. George, Surf. Sci. **258** (1991), 166.
- [98] K. Cho, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **79(25)** (1997), 5078.
- [99] Y-S. Park, J-S. Bang, J. Lee, Surf. Sci. **283** (1993), 209.
- [100] Y-S. Park, J-Y. Kim, J. Lee, J. Chem. Phys. **98(1)** (1993), 757.
- [101] K.W. Kolasinski, S.F. Shane, R.N Zare, J. Chem. Phys. **96(5)** (1992), 3995.
- [102] S.F. Shane, K.W. Kolasinski, R.N. Zare, J. Chem. Phys. **97(5)** (1992), 3704.
- [103] K.W. Kolasinski, W. Nessler, A. de Meijere, E. Hasselbrink, Phys. Rev. Lett. **72(9)** (1994), 1356.
- [104] W. Brenig, A. Gross, R. Russ, Z. Phys. B **96** (1994), 231.
- [105] W. Brenig, M.F. Hilf, J. Phys. : Condens. Matter. **13** (2001), R61.

- [106] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Nørskov, Chem. Phys. Lett. **229** (1994), 645.
- [107] P. Bratu, U. Höfer, Phys. Rev. Lett. **74(9)** (1995), 1625.
- [108] P. Bratu, K.L. Kompa, U. Höfer, Chem. Phys. Lett. **251** (1996), 1.
- [109] E.J. Buehler, J.J. Boland, Science **290** (2000), 506.
- [110] T. Sagara, T. Kuga, K. Tanaka, T. Shibataka, T. Fujimoto, A. Namiki, Phys. Rev. Lett. **89(8)** (2002), 086101.
- [111] A. Biedermann, E. Knoesel, Z. Hu, T.F. Heinz, Phys. Rev. Lett. **83(9)** (1999), 1810.
- [112] F.M. Zimmermann, X. Pan, Phys. Rev. Lett. **85(3)** (2000), 618.
- [113] W. Brenig, H.J. Kreuzer, S.H. Payne, Phys. Rev. B **67** (2003), 205419.
- [114] M. Dürr, M.B. Raschke, E. Pehlke, U. Höfer, Phys. Rev. Lett. **86(1)** (2001), 123.
- [115] M.B. Raschke, U. Höfer, Appl. Phys. B **68** (1999), 649.
- [116] M. Dürr, M.B. Raschke, U. Höfer, J. Chem. Phys. **111(23)** (1999), 10411.
- [117] J.R. Abelson, J. Doyle, L. Mandrell, A.M. Myers, N. Maley, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990), 1364.
- [118] D.D. Koleske, S.M. Gates, J.A. Schultz, J. Chem. Phys. **99(7)** (1993), 5619.
- [119] D.D. Koleske, S.M. Gates, B. Jackson, J. Chem. Phys. **101(4)** (1994), 3301.
- [120] W. Widdra, S.I. Yi, R. Maboudian, G.A.D. Briggs, W.H. Weinberg, Phys. Rev. Lett. **74(11)** (1995), 2074.
- [121] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, A. Morris, S. Wright, Surf. Sci. **396** (1998), 227.
- [122] H. Doshita, K. Ohtani, A. Namiki, J. Vac. Sci. Technol. A **16(1)** (1998), 265.
- [123] T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato, M. Kamo, Diam. Relat. Mater. **3(4-6)** (1994), 975.
- [124] A. Dinger, C. Lutterloh, J. Küppers, Chem. Phys. Lett. **311** (1999), 202.
- [125] A. Dinger, C. Lutterloh, J. Küppers, J. Chem. Phys. **114(12)** (2001), 5338.
- [126] S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, J. Lee, J. Chem. Phys. **112(1)** (2000), 356.
- [127] F. Khanom, A. Aoki, F. Rahman, A. Namiki, Surf. Sci. **536** (2003), 191.

- [128] F. Khanom, S. Shimokawa, S. Inanaga, A. Namiki, M.N. Gamo, T. Ando, J. Chem. Phys. **113(9)** (2000), 3792.
- [129] E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Phys. Rev. B **65** (2001), 033405.
- [130] A. Kubo, Y. Ishii, M. Kitajima, J. Chem. Phys. **117(24)** (2002), 11336.
- [131] J.H Kang, S.K. Jo, J. Lee, Phys. Rev. B **59(20)** (1999), 13170.
- [132] C. Lutterloh, A. Dinger, J. Küppers, Surf. Sci. **482-485** (2001), 233.
- [133] S.A. Buntin, J. Chem. Phys. **105(5)** (1996), 2066.
- [134] S. A. Buntin, J. Chem. Phys. **108(4)** (1998), 1601.
- [135] Y. Takamine, A. Namiki, J. Chem. Phys. **106(21)** (1997), 8935.
- [136] F. Shoji, K. Kusumura, K. Oura, Surf. Sci. **280** (1993), L247.
- [137] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Nørskov, Phys. Rev. B **51(19)** (1995), 13432.
- [138] P. Kratzer, J. Chem. Phys. **106(16)** (1997), 6752.
- [139] P. Kratzer, Chem. Phys. Lett **288(2-4)** (1998), 396.
- [140] U. Hansen, P. Vogl, Phys. Rev. B **57** (1998), 13295.
- [141] E.S. Tok, J.R. Engstrom, H. Chuan Kang, J. Chem. Phys. **118(7)** (2003), 3294.

CHAPITRE II

LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.A. – INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description de notre dispositif expérimental [1]. Notre montage est conçu pour étudier les interactions fondamentales de particules entrant en collision avec des surfaces bien caractérisées, dans un environnement ultravide.

Le dispositif est composé de quatre chambres ultravides, une première permettant d'introduire les échantillons, une deuxième de les préparer et de les caractériser, une troisième de les stocker, et une quatrième, la chambre d'expérience, permettant de faire réagir ces surfaces qui sont placées sur un manipulateur à quatre degrés de liberté. Un générateur de faisceau moléculaire supersonique, ainsi qu'une source d'hydrogène atomique hachée sont connectés sur cette chambre afin de fournir les réactants dans le plan d'incidence de la surface. Un faisceau laser accordable en fréquence dans l'UV entre dans cette chambre pour des mesures spectroscopiques de populations rovibrationnelles.

La détection des réactifs et produits de réactions est effectuée dans le plan d'incidence de l'expérience par deux techniques : un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) permet de déterminer la quantité de particules diffusées et leur énergie cinétique moyenne, et un dispositif de mesure par ionisation multiphotonique résonante (REMPI) donne accès à l'énergie interne des molécules. Ces deux appareils peuvent tourner autour de la surface donnant ainsi une résolution angulaire aux expériences.

Dans la suite de ce chapitre, l'ensemble de l'expérience sera décrite, à l'exception du générateur de faisceau moléculaire qui n'a pas été utilisé au cours de cette thèse et de la source d'hydrogène atomique qui fera l'objet du chapitre suivant. Tout d'abord la disposition générale et le fonctionnement mécanique seront posés. Nous continuerons sur l'étude et la mise en place du hacheur de faisceau atomique nécessaire à la détermination des énergies cinétiques moyennes par spectrométrie de masse. Enfin, le principe du REMPI, les modifications apportées et la validation de son fonctionnement seront détaillés.

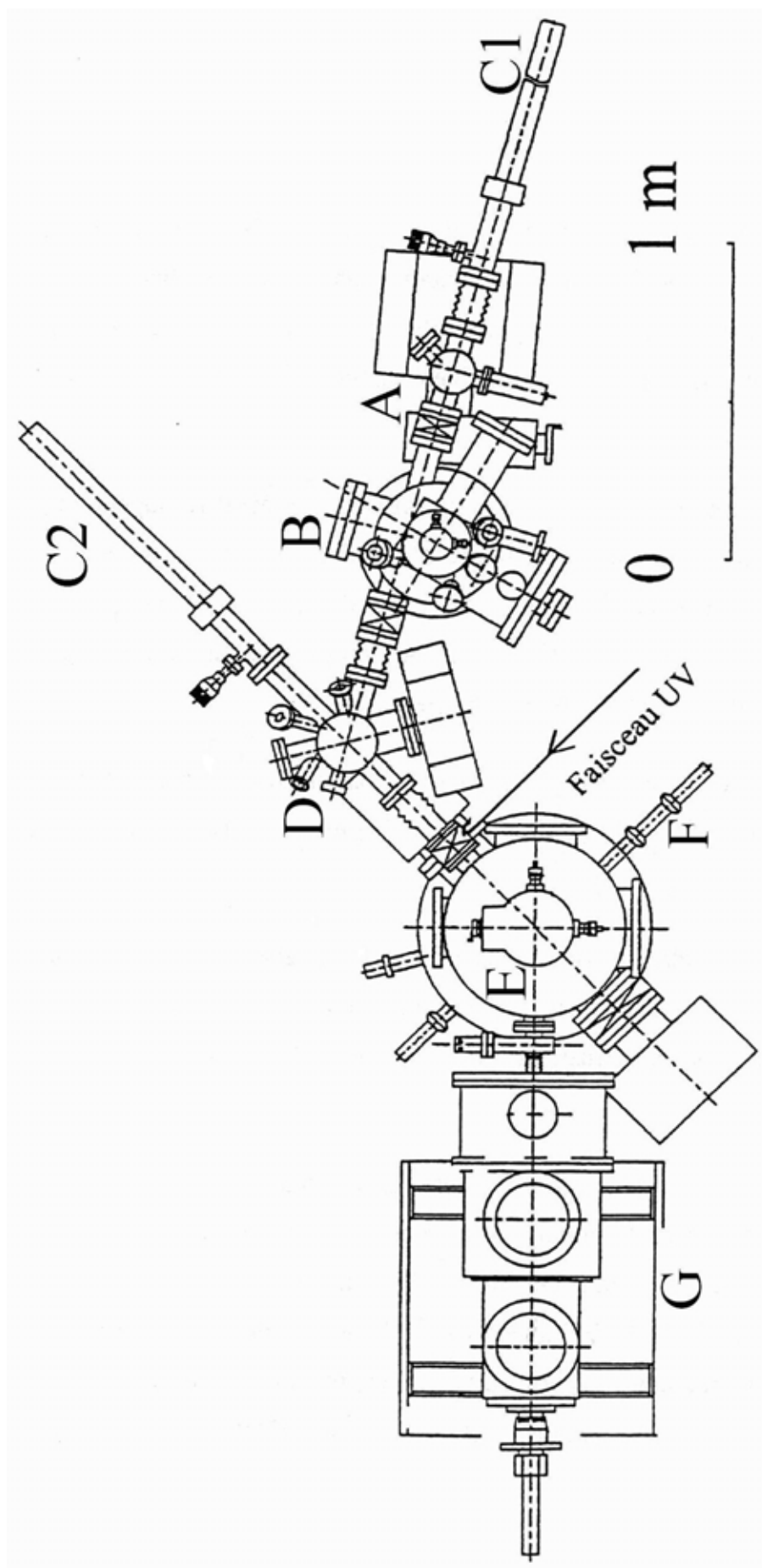


Figure II.1 : Vue de dessus du dispositif expérimental.

A : Chambre d'introduction des échantillons. B : Chambre d'analyse et de préparation. C1 et C2 : Cannes de transfert.

D : Chambre de stockage. E : Chambre d'expérience. F : Source d'hydrogène atomique. G : Générateur de faisceau d'agrégats.

II.B. – DESCRIPTION D'ENSEMBLE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La *Figure II. 1* présente une vue du dessus de l'ensemble du montage (à l'exception de la partie génération du faisceau UV, qui sera présentée dans la partie II.D. - Détection par REMPI).

Un échantillon est installé à la pression atmosphérique dans *la chambre d'introduction (A)*. Après avoir été conditionné en ultravide, l'échantillon est transféré grâce à la *canne (C1)* dans la *chambre de nettoyage et de caractérisation (B)*.

Une fois l'échantillon prêt à être utilisé, on l'entrepose dans *la chambre de stockage (D)* par l'intermédiaire de *la canne de transfert (C1)*. La canne *(C2)* est elle sollicitée lorsque l'on souhaite positionner l'échantillon au centre de *la chambre d'expérience (E)*.

Durant tous ces déplacements, l'échantillon reste en environnement ultravide grâce à un jeu de pompes turbomoléculaire, ionique et/ou cryogénique.

On peut alors exposer l'échantillon à un faisceau de molécules ou d'atomes avec la source d'hydrogène atomique *(F)*. Le générateur de faisceau d'agrégats *(G)* ne sera pas utilisé dans notre étude.

II.B.1. – Système de transfert et de maintien des échantillons

II.B.1.a. – Cannes de transfert (C)

La canne *(C1)* mesure 1 m et la canne *(C2)* mesure 80 cm. Du fait de leur propre masse, ces bras de transfert subissent des déviations de l'ordre du millimètre. Pour cette raison, un guide a été placé entre la chambre de nettoyage et de caractérisation *(B)* et la chambre de stockage. Un deuxième guide est situé juste avant l'entrée de la chambre d'expérience *(E)*.

II.B.1.b. – Manipulation des échantillons

Ce dispositif, dérivé de celui conçu par Drouhin *et al.*[2], est composé de trois parties : le support **A**, le porte-échantillon **B** et la fourchette de transfert **C**.

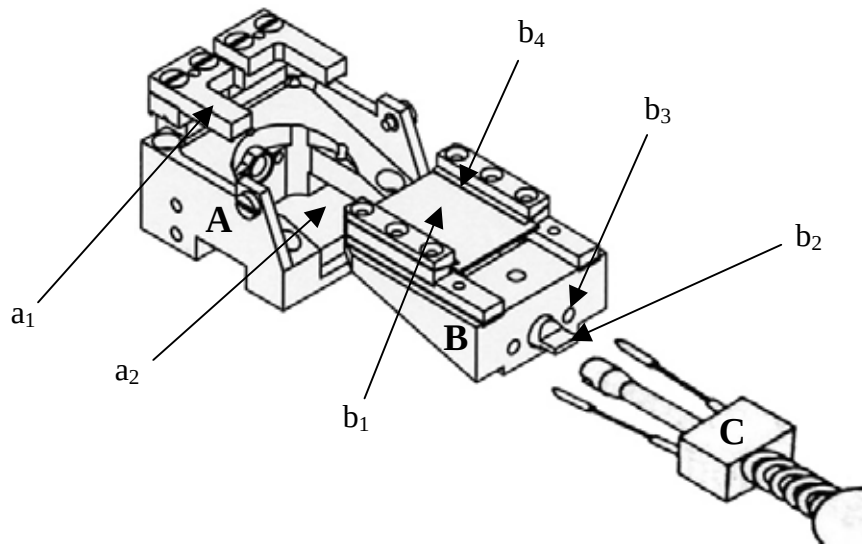


Figure II. 2 : Système de transfert et de maintien des échantillons. A : Support (a_1 : amenées de courant, a_2 : emplacement du four). B : Porte-échantillon (b_1 : échantillon, b_2 : vis de serrage, b_3 : trous de guidage, b_4 : lamelles de maintien). C : Fourchette de transfert.

Les surfaces à étudier (b_1) sont tout d'abord fixées sur un porte-échantillon **B** par des lamelles en tantale (b_4). Le porte-échantillon est transporté d'une chambre à l'autre grâce à la fourchette de transfert **C** puis déposé dans un support fixe **A**, propre à chaque chambre. Deux trous (b_3) percés dans le porte-échantillon reçoivent les dents de la fourchette de transfert **C** dont les formes creusées permettent un maintien optimal, par effet ressort, évitant toute chute du porte-échantillon lors des déplacements. Le système de serrage (b_2) en CuBe permet de visser le porte-échantillon dans un support **A**. Ces supports sont présents dans la chambre d'analyse et de caractérisation, dans la chambre de stockage (huit supports en acier inoxydable) et dans la chambre d'expérience.

Les études que nous allons mener pouvant nécessiter le chauffage des surfaces, les porte-échantillons ainsi que les supports sont réalisés en molybdène afin de résister aux hautes températures ($T_f(\text{Mo}) \sim 2900\text{K}$).

Les échantillons utilisés mesurent 16 mm x 16 mm et font 0,5 mm d'épaisseur. Des bandes de 4 mm x 16 mm, de même épaisseur et composées du même matériau que l'échantillon, le prennent en étau afin d'éviter l'apparition de point chaud sur la surface à étudier [3].

Il existe deux versions de couple support - porte-échantillon. La première version (présentée sur la *Figure II. 2*) permet un chauffage radiatif par l'intermédiaire d'un four (a_2), placé au sein du support **A**, ainsi qu'un chauffage résistif, assuré par deux amenées de courant aux potentiels flottants fixées sur le support (a_1), et reliées à la surface, électriquement isolé, par deux pattes en molybdène souples.

La deuxième version (*Figure II. 3*) permet d'utiliser des échantillons de grandes tailles, chauffés par effet Joules uniquement. Ils peuvent mesurer jusqu'à 35 mm x 30 mm (0,5 mm d'épaisseur) et des bandes de 4 mm x 30 mm sont de nouveau utilisées pour éviter la fonte locale des surfaces. Cependant ce porte-échantillon ne peut-être transporté de chambre en chambre et nécessite l'ouverture de la chambre d'expérience pour son installation.

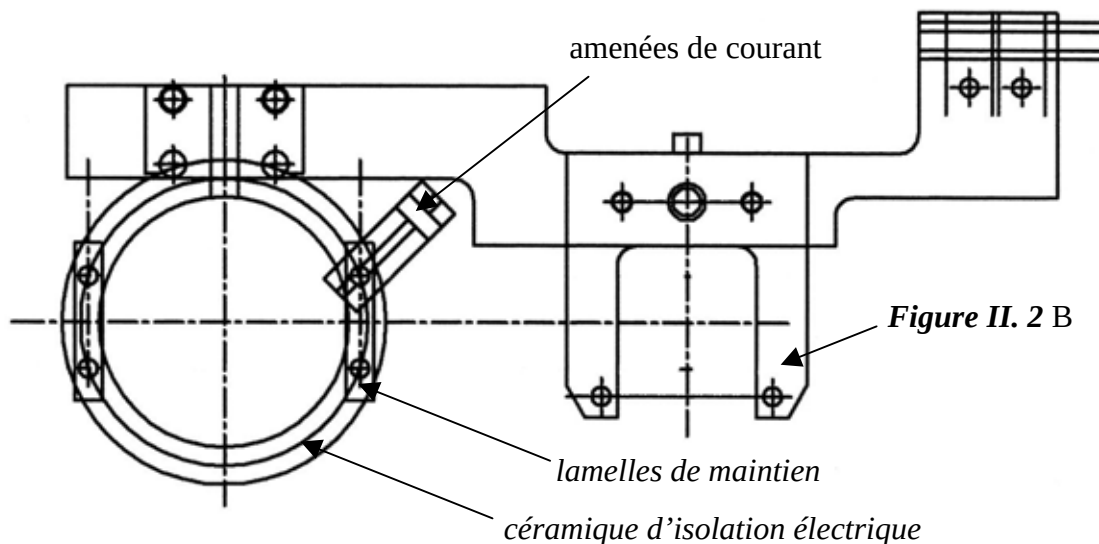


Figure II. 3 : Version du porte-échantillon accueillant des échantillons de 10 cm².

II.B.2. – Chambre d'introduction des échantillons (A)

Cette enceinte de 6 cm de diamètre permet d'introduire un échantillon dans le dispositif expérimental. La procédure de chargement de l'échantillon débute en isolant la chambre (**A**) du reste de l'expérience afin de la remonter à une pression légèrement supérieure à celle de l'atmosphère en y introduisant de l'azote sec. Une fois le porte-échantillon fixé sur la fourchette en bout de canne de transfert (**C1**), une pompe turbomoléculaire recrée les conditions nécessaires pour une connexion avec la chambre de nettoyage et de caractérisation.

II.B.3. – Chambre de nettoyage et de caractérisation (B)

D'un diamètre de 30 cm, cette enceinte est équipée de tout le matériel nécessaire pour préparer et analyser les échantillons introduits.

Un canon d'ions Argon (Varian CI 40) couplé à un support avec four intégré (chauffage radiatif jusqu'à 740K) et connexions flottantes (chauffage résistif jusqu'à 1500K) permet de nettoyer les échantillons.

Un spectromètre Auger (RIBER OPC 105L) muni d'un analyseur à miroir cylindrique (c.m.a.) nous offre la possibilité de contrôler la nature chimique de l'échantillon et l'absence d'espèces polluantes adsorbées.

Un système de diffraction d'électrons lents LEED (RIBER STL 200) nous permet de vérifier la qualité cristallographique de nos surfaces préparées.

Le support de porte-échantillon est fixé sur un manipulateur MECA 2000 tournant afin de positionner l'échantillon en face de chaque appareils. Enfin, les conditions ultravides sont maintenues par une pompe ionique d'un débit de 400 l.s^{-1} (MECA 2000 PID 400).

II.B.4. – Chambre de stockage (D)

Cette cuve de 15 cm de diamètre est placée à l'intersection entre les deux bras de transfert (C1) et (C2). Elle contient un carrousel de huit supports regroupés en deux groupes de quatre dégageant ainsi un espace pour que le bras (C2) puisse amener un porte-échantillon dans la chambre d'expérience (E) : dans chaque groupe de quatre, les supports sont séparés d'un angle de 36° .

La rotation du carrousel est assurée par une traversée ultravide, ces conditions étant conservées à un débit de 150 l.s^{-1} par une pompe ionique (MECA 2000 PID 150).

II.B.5. – Chambre d'expérience (E)

II.B.5.a. – Description d'ensemble

Cette enceinte ultravide d'un diamètre de 45 cm est le cœur de notre installation. C'est ici que nous allons réaliser les expériences de notre étude. Elle contient un manipulateur de porte-échantillon positionné au centre de l'expérience, comme schématisé sur la *Figure II. 4*.

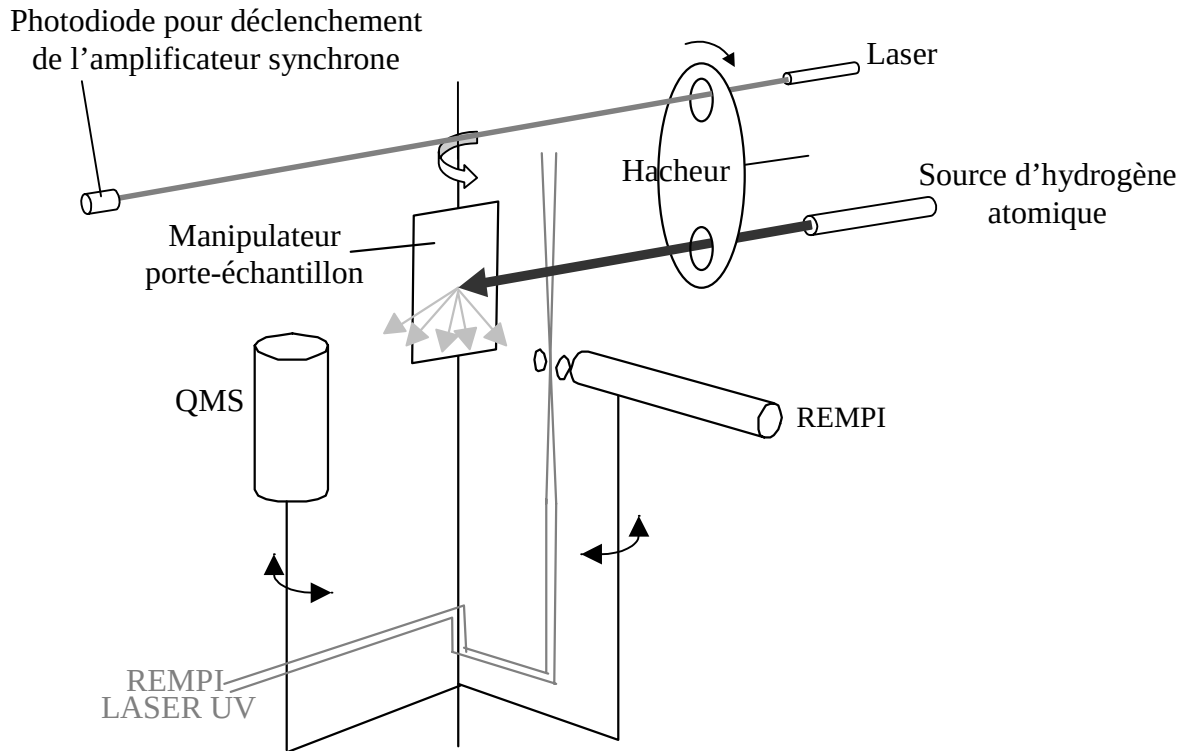


Figure II. 4 : Disposition des instruments dans la chambre d'expérience

Autour de la surface étudiée on trouve une source d'hydrogène atomique, un hacheur de faisceau et deux dispositifs de mesures (QMS et REMPI) décrits en détails dans les parties II.C et II.D.

Si la position de la source d'hydrogène est fixe, les détecteurs par contre sont mobiles. Ils sont montés chacun sur des plateaux tournants indépendants, solidaires de la paroi interne de l'enceinte. Des traversées de rotations ultrarapides permettent une amplitude de rotation de 340° autour de la surface. Les câbles d'alimentation et de signal sont mécaniquement fixés sur les traversées afin d'éviter toutes contraintes sur les connecteurs assurant ainsi des sensibilités REMPI et QMS indépendantes de leur position angulaire. De plus des tests ont été effectués pour s'assurer que la sensibilité de détection n'est pas affectée par la présence possible de champ magnétique due à la pompe ionique connectée à cette enceinte.

II.B.5.b. – Manipulateur porte-échantillon

Différents mouvements peuvent être communiqués à l'échantillon grâce à un manipulateur commercial haute précision (VG HPLT 165).

Une rotation de 360° autour de l'axe vertical central de l'expérience permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau de particules malgré la position fixe de la source. Une translation verticale de 150mm sur ce même axe permet de placer ou retirer l'échantillon de ce faisceau. Le réglage fin de la position de la surface est complété par des translations horizontales en 'x' et en 'y' de 20 mm, et la possibilité de modifier l'assiette de l'axe de rotation.

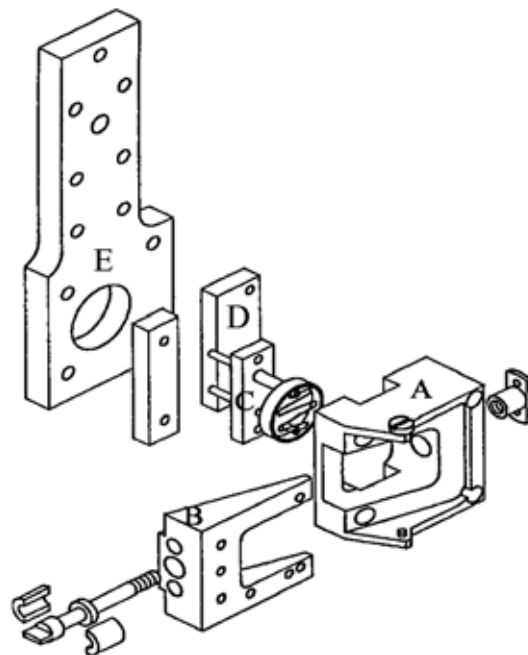
L'échantillon peut aussi être refroidi ou chauffé. Sur la *Figure II. 5* on peut voir le montage mécanique effectué sur le bas du manipulateur.

Lorsque l'échantillon est chauffé (par radiation ou résistivité), pour éviter toute transmission de chaleur au manipulateur, on isole thermiquement celui-ci par des cales en saphir (D), le saphir étant mauvais conducteur à haute température.

Ces cales ont aussi la propriété d'être bonnes conductrices à basse température, ce qui permet de refroidir l'échantillon lorsque l'on ajoute un réservoir d'azote liquide sur la pièce en cuivre (E).

Figure II. 5 : Vue éclatée du porte échantillon.

A : Support. B : Porte-échantillon. C : Four.
D : Cales en saphir.
E : Pièce en cuivre relié au manipulateur.



Pour déterminer la température de la surface, on dispose d'une sonde de platine 100 Ω et d'un thermocouple de chrome-alumel fixés au support (A) ainsi que d'un pyromètre infrarouge IRCON Modline 6000 pour la gamme de température 600-1070K, et d'un pyromètre à disparition de filament Leeds & Northrup 8627 pour la gamme 1020K-3120K. Ces deux dernières méthodes seront préférées pour déterminer les températures de surface obtenues par chauffage résistif.

II.B.5.c. – Pompages

Lorsque nous réalisons des expériences, le faisceau de particules injectées agit comme une fuite ce qui nécessite, pour maintenir des conditions d'ultravide, un système de pompage à haut débit. A cet effet nous disposons des appareillages suivant.

Une pompe turbomoléculaire ayant un débit de 400 l.s⁻¹ pour N₂ et 370 l.s⁻¹ pour H₂ (Leybold turbovac 361) nous donne accès, après étuvage de l'enceinte par deux lampes infrarouge et des rubans chauffants, à la gamme des 10⁻⁸ mbar.

Enfin, pour l'ultravide, nous avons à disposition une pompe ionique (Leybold-Heraeus VIZ 180/1100) à laquelle sont intégrés un sublimateur de titane, ainsi qu'une cryopompe de chez l'Air Liquide (CM500).

Pour notre étude, qui concerne l'hydrogène et ses isotopes, nous avons utilisé uniquement la cryopompe, la pompe ionique relâchant trop de ces molécules, même après un étuvage séparé.

Cette pompe cryogénique se trouve dans la partie inférieure de l'enceinte. D'un diamètre de 50 cm, elle offre un débit de pompage conséquent lorsqu'elle est remplie d'hélium liquide (20 000 l.s⁻¹ pour H₂O, 5000 l.s⁻¹ pour N₂, O₂ et Ar), son bouclier « antiradiation » étant rempli d'azote liquide. Ses capacités de pompage pour l'hydrogène étant trop faibles, une introduction d'Argon est nécessaire pour effectuer du cryo-piégeage : l'hydrogène diffus est absorbé dans le film solide d'Argon ainsi déposé sur la cryopompe. La pression résiduelle obtenue est de 1.10⁻⁹ mbar.

Lors de l'utilisation de la source d'hydrogène atomique (pression de remplissage à 10⁻¹ mbar), la pression de l'enceinte d'expérience peut remonter jusqu'à 7.10⁻⁹ mbar. Le bruit de fond résultant est alors suffisamment faible pour ne pas gêner les mesures que nous réalisons.

II.C. – DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Afin de déterminer la dynamique des réactions étudiées, nous voulons avoir accès à l'énergie cinétique des réactifs et produits de celles-ci, ainsi qu'à la distribution angulaire des espèces désorbées pour observer le cas échéant une « mémoire » du moment cinétique parallèle à la surface.

En combinant la technique de spectrométrie de masse à ionisation électronique avec un faisceau de réactif modulé temporellement, on a une méthode d'une extrême sensibilité capable de nous donner toutes les informations désirées.

Après avoir brièvement rappelé le principe de la spectrométrie de masse, nous décrirons la conception de notre dispositif, composé d'un spectromètre et d'un hacheur de faisceau. Seront ensuite expliquées les méthodes utilisées pour extraire les informations que nous recherchons.

II.C.1. – Principe du spectromètre de masse quadripolaire (QMS)

Les particules à détecter sont tout d'abord ionisées par des électrons de quelques dizaines d'électronvolts, puis accélérées vers un filtre de masse qui va les séparer en fonction du rapport entre leur charge et leur masse, Z/M . Les ions sélectionnés sont alors détectés par un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM).

Le filtre de masse peut être réalisé soit par un analyseur électrostatique suivi d'un secteur magnétique [4], soit par un quadripôle [5]. Cette dernière méthode, moins encombrante, est celle que nous utilisons.

Le filtre quadripolaire est structuré par quatre barreaux cylindriques parallèles que l'on porte deux à deux à un potentiel $\pm V_0$. En superposant à V_0 une modulation radiofréquence V_1 d'environ 2MHz, on crée un champ électrique dans l'axe médian à la structure décrit par l'expression $V(x,y,t) \sim (V_0 + V_1 \cos(\omega t))(x^2 - y^2)$. Les ions injectés dans cet axe vont, sous l'influence du champ électrique, suivre une trajectoire hélicoïdale qui est stable si V_0/V_1 est inférieur, ou égal pour une meilleure résolution, à 0,167. En choisissant les valeurs de V_0 et V_1 , on sélectionne le rapport Z/M pour lequel la trajectoire est stable, c'est à dire l'espèce que nous voulons détecter, les autres étant éjectés de l'axe du filtre et n'atteignant pas le SEM.

Un QMS permet ainsi de détecter la présence d'une espèce donnée, et de suivre quantitativement son évolution au cours du temps.

II.C.2. – Description du dispositif QMS

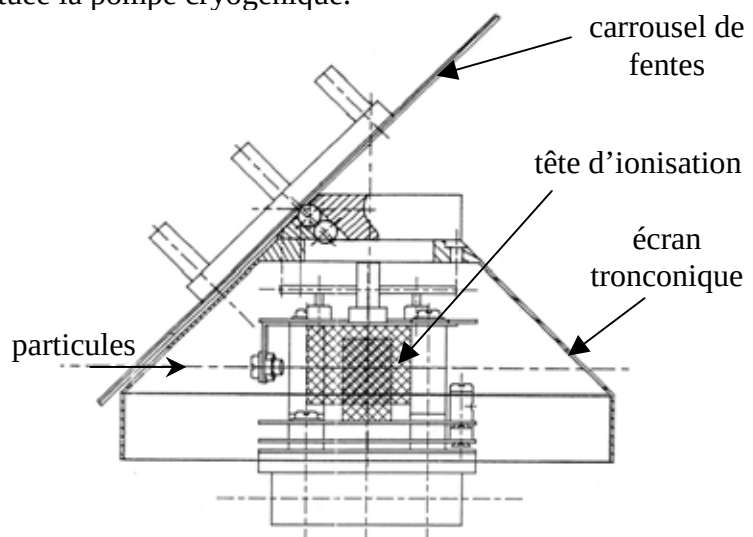
Notre montage expérimental est basé sur un spectromètre de masse commercial de marque VG (SX200) fonctionnant entre 1 et 200 unités de masse atomique (u.m.a.). Il est constitué d'une tête d'ionisation, de trois électrodes annulaires accélérant les ions créés vers un filtre de masse quadripolaire vertical long de 12 cm, et d'un multiplicateur d'ions secondaires (channeltron Galiléo 4774).

La tête d'ionisation est composée d'un filament de tungstène porté à quelques dizaines de volts et de deux grilles cylindriques concentriques dont la plus petite fait 8 mm de diamètre. La grille externe, appelée « repeller » concentre les électrons émis par le filament sur la grille centrale qui définit la zone d'ionisation. L'utilisation d'un « repeller » en grille évite de piéger les espèces dans la tête d'ionisation et permet d'obtenir un signal de détection peu étalé temporellement. De par l'utilisation de grilles, cette tête d'ionisation fonctionne dans une zone intermédiaire à une sensibilité de flux et à une sensibilité de densité de particules.

Cette technique de mesure percevant de faible quantité, nous devons être attentifs à ce que son environnement n'influence pas la mesure. A cet effet un écran tronconique de demi-angle de 45° recouvre la tête d'ionisation et est prolongé verticalement par un cylindre de 10 cm (*Figure II. 6*). L'écran comporte deux fentes étroites dans le plan d'incidence des réactifs et visant vers le centre de la chambre d'expérience, c'est à dire dans l'axe réactifs – surface ou dans l'axe surface - produits. De cette manière, les particules qui ne proviennent pas directement du champ d'expérimentation et qui se dirigent vers la tête d'ionisation, après plusieurs réflexions sur les parois de l'enceinte d'expérience, auront une faible probabilité de pénétrer dans la zone d'ionisation. Si malgré tout des particules parviennent à passer par l'une des fentes, l'angle de l'écran tronconique les renvoie avec une forte probabilité vers le bas de la chambre d'expérience, là où est située la pompe cryogénique.

Figure II. 6: La tête d'ionisation et son écran tronconique.

La taille des fentes varie entre $0,7 \times 7 \text{ mm}^2$ et $5 \times 7 \text{ mm}^2$ suivant que l'on souhaite privilégier la résolution angulaire ou la sensibilité.



II.C.3. – Modulation de faisceau

Nous souhaitons réaliser deux types de mesures avec le QMS : des mesures d'énergie cinétique basées sur le temps de vol, et des mesures de distribution angulaire. Une mesure de temps de vol nécessite des « paquets » de particules de durée connue pour pouvoir mesurer leur vitesse. Une mesure de distribution angulaire suppose une diffusion des particules dans l'espace ce qui nécessite l'optimisation de la sensibilité de notre mesure. La modulation d'un faisceau permet de créer ces « paquets » de particules, et l'utilisation d'un amplificateur synchrone permet d'abaisser très fortement notre seuil de détection.

La modulation du faisceau peut être obtenue par différentes méthodes. Vu la conception de notre source d'hydrogène atomique (Chapitre III), on peut tout d'abord penser à utiliser une vanne d'admission des gaz intermittente (piézo-électrique), à la condition de se limiter à des gammes de pressions où l'écoulement est purement moléculaire pour éviter des effets turbulents qui nuiraient à la création de « paquets » de particules. Toutefois le fonctionnement de notre type de source d'hydrogène atomique n'étant pas encore parfaitement modélisé en flux gazeux continu, il est préférable de ne pas rajouter une difficulté supplémentaire en utilisant une source à flux pulsé.

Nous avons donc choisi de moduler le faisceau continu de notre source avec un hacheur. Ce dispositif consiste à couper périodiquement le faisceau, à l'aide d'un disque perforé régulièrement, placé en face avant de la source.

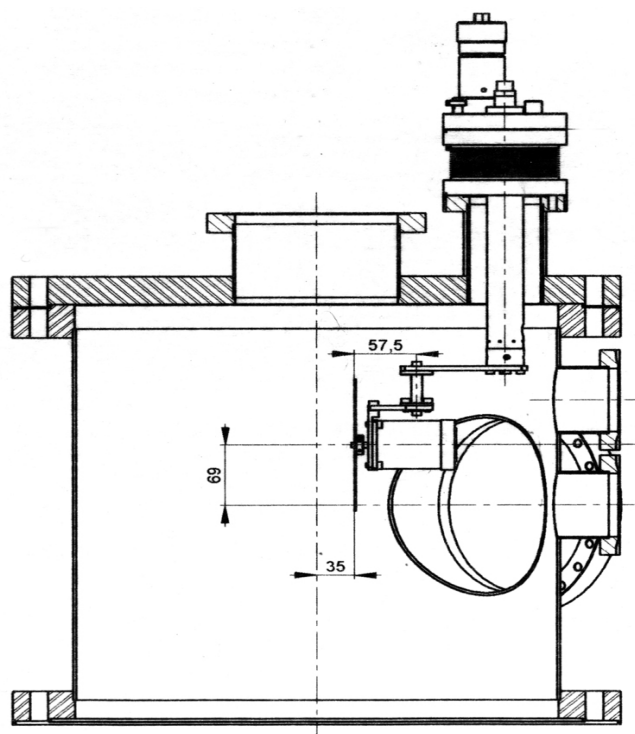


Figure II. 7 : Implantation mécanique du système de hachage dans la chambre d'expérience.

Vu les limitations d'implantation présentées par la chambre d'expérience et afin de pouvoir escamoter le système, nous avons privilégié l'intégration d'un moteur ultravide dans l'enceinte d'expérience plutôt qu'un moteur externe équipé d'une traversée fluide (*Figure II. 7*).

Notre moteur pas à pas ultravide de chez AML (B23.1) permet de faire tourner une roue en inox de quinze centimètres de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur jusqu'à 10 tours par seconde à des pressions expérimentales de l'ordre de 10^{-10} mbar.

La roue du hacheur, d'un rapport cyclique de 36%, comporte vingt ouvertures circulaires de 8 mm de diamètre sur un rayon de 69 mm, et permet ainsi de hacher le faisceau à quelques centaines de Hertz à une distance minimale de 35 mm de l'échantillon.

II.C.4. – Exploitation des mesures QMS

II.C.4.a. – Distributions angulaires

Le principe de cette mesure est de faire tourner le QMS autour de la surface et de mesurer l'amplitude du signal en fonction de l'angle de diffusion.

Les espèces détectées par le spectromètre de masse quadripolaire génèrent un signal brut de quelques microvolts modulé à la fréquence de hachage du faisceau. Ce signal est traité par une électronique VG200 et envoyé vers un amplificateur synchrone EGG 5209, déclenché par la détection du faisceau d'une diode-laser placée à l'extérieur de l'enceinte et traversant celle-ci par des fenêtres au niveau de la roue du hacheur.

Le déplacement du spectromètre est assuré par un moteur électrique placé à l'extérieur de l'enceinte et couplé à l'axe de rotation du plateau tournant du QMS. Il est interfacé avec un micro-ordinateur. Sa position angulaire est repérée par une roue codeuse optique (T+R CE 65 P) d'une précision théorique de $0,2^\circ$. Le jeu inévitable du système d'engrenages mécaniques situé à l'intérieur de l'enceinte est compensé en terminant le déplacement du QMS toujours dans le même sens de rotation.

II.C.4.b. – Mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules

On a vu que l'amplitude du signal modulé du QMS permet de déterminer quantitativement la présence de particules données. Si à présent on s'intéresse aux propriétés temporelles de ce signal, on peut alors retirer des informations supplémentaires sur les espèces détectées. Pour avoir accès à ces informations, il est nécessaire de mieux contrôler le traitement du signal. A cet effet, nous prélevons le signal brut à la sortie du multiplicateur d'électrons secondaires du QMS pour l'injecter dans un amplificateur Tektronix AM502 (bande limitée à 30kHz), puis l'échantillonner à 1MHz avec une carte d'acquisition DATEL PC414 (12 bits) intégrée dans le micro-ordinateur de contrôle de l'expérience. Sur la *Figure II. 8* sont représentés le signal brut du QMS, sa dérivée et le signal TTL délivré par l'amplificateur synchrone représentant le profil temporel du faisceau au niveau du hacheur.

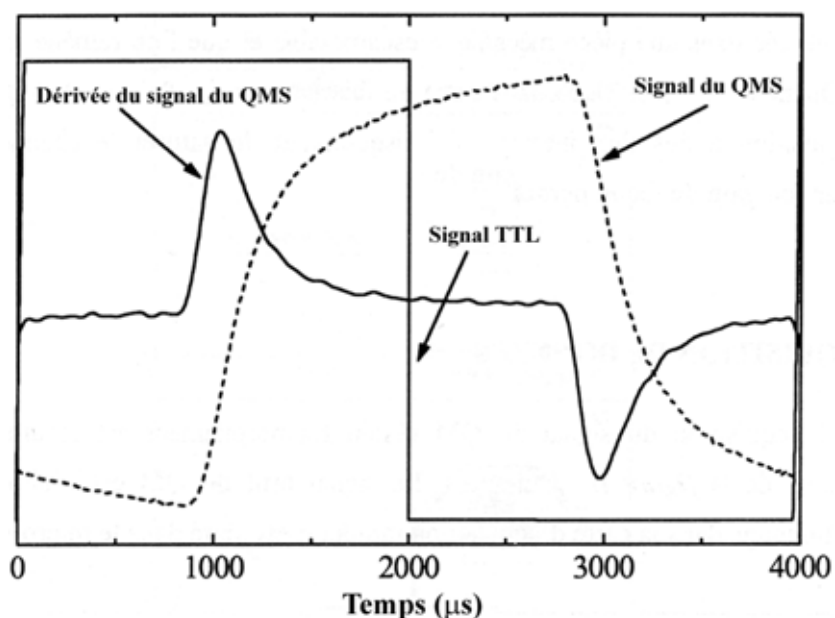


Figure II. 8 : Acquisition d'un spectre de temps de vol d'un « paquet » de particules d'azote

On peut voir que la montée du signal brut présente un point d'inflexion, plus visible lorsque l'on trace la dérivée de ce signal. Ce point particulier représente le moment où la partie la plus dense du « paquet » de particules traverse la tête d'ionisation. En ce point, les particules ont la vitesse la plus probable.

Tout d'abord, intéressons-nous à la mesure de la vitesse des particules émises par la source d'hydrogène atomique. L'expérience consiste à déterminer le temps nécessaire à un « paquet » de particules pour parcourir une distance connue.

Le temps d'arrivée le plus probable d'un « paquet » est donné par la différence de temps entre le front de montée du signal TTL (ouverture du hacheur) et le point d'inflexion de la montée du signal brut du spectromètre.

Toutefois ce résultat est biaisé puisqu'il existe un déphasage entre la modulation réelle du hacheur et le signal TTL du lock-in, sans compter le temps de réaction du détecteur et de son électronique.

Pour s'en affranchir, on effectue deux séries de mesures où l'on fait parcourir aux particules deux distances différentes. En déterminant la différence de temps d'arrivée, on a alors accès directement à la vitesse moyenne des particules.

Pratiquement, les deux distances de parcours sont obtenues en modifiant la position de la source modulée : en faisant pivoter de 180° l'ensemble moteur - roue autour de son axe de fixation (*Figure II. 9*) et en reculant la source d'hydrogène atomique, la distance source – QMS passe de 155 mm à 270 mm (± 1 mm).

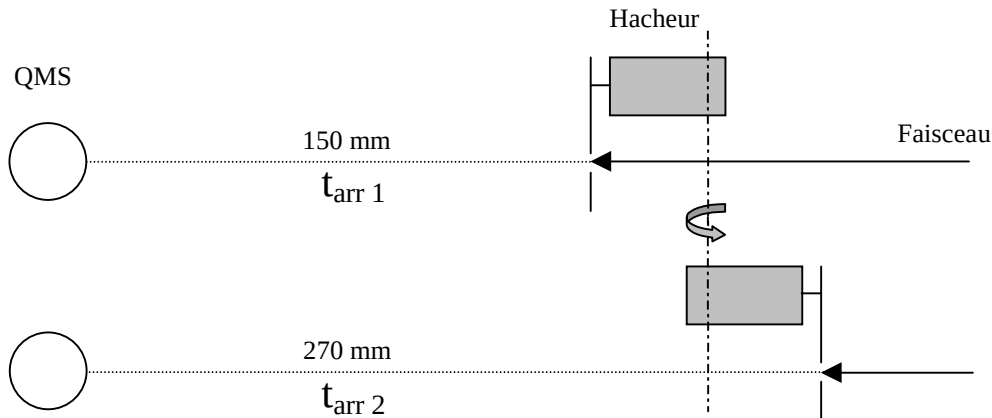


Figure II. 9 : Les deux configurations expérimentales nécessaires pour la mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules incidentes.

Pour ce qui est de la détermination de la vitesse des particules émergentes de la surface, la méthode est sensiblement la même, c'est à dire que nous soustrayons les temps d'arrivée de deux mesures. La configuration expérimentale utilisée est illustrée sur la *Figure II. 10*.

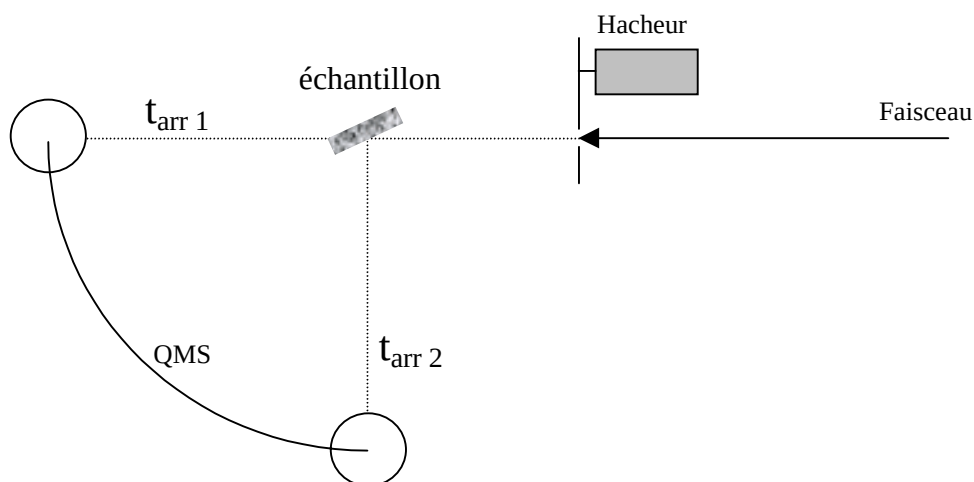


Figure II. 10 : les deux étapes de mesures de la vitesse des molécules émergentes de la surface.

Le hacheur et la source sont avancés au plus près de l'échantillon. Puisque le quadripôle tourne autour de la surface à distance fixe, on commence par placer le spectromètre à l'arrière de la surface, celle-ci étant relevée, pour mesurer le temps de parcours des particules incidentes correspondant à la distance source-surface-QMS. Ensuite, on descend l'échantillon dans l'axe du faisceau et on se place à l'angle de diffusion désiré pour mesurer le nouveau temps d'arrivée. Si le temps de résidence des particules sur la surface est négligeable, alors la différence des temps d'arrivée avec la mesure précédente permet de remonter à la différence d'énergie cinétique entre les particules incidentes et les molécules émergentes.

Dans le cas de l'hydrogène, le bruit de fond est important et la composante modulée du signal est très faible. Les temps d'arrivée déterminés par la carte d'acquisition ne sont plus très précis ($\pm 30\mu s$ à 80Hz) et ils peuvent être tout aussi bien déterminés par l'exploitation de l'information de phase délivrée par l'amplificateur synchrone. Celle-ci nous indique la position temporelle du maximum de signal par rapport au déclenchement. La phase de l'amplificateur synchrone parcourant 360° sur une période de hachage, une variation de phase de 1° correspond à un intervalle de temps de $\frac{1}{f_{hachage} \cdot 360}$, soit $34\mu s$ à 80Hz, une précision de mesure équivalente au temps de vol.

L'avantage de cette méthode est que lors de la réalisation d'une distribution angulaire, l'amplificateur synchrone utilisé enregistre à la fois l'intensité et la phase du signal, ce qui évite une deuxième prise de mesure dédiée au temps de vol.

II.D. – DETECTION PAR IONISATION MULTIPHOTONIQUE RESONNANTE

Pour déterminer l'énergie interne de molécules, nous devons utiliser une méthode spectroscopique donnant accès aux états rotationnels et vibrationnels de celles-ci.

Plusieurs techniques laser bien connues sont disponibles, telles que la spectroscopie Raman cohérente anti-Stokes (CARS) [6], la fluorescence induite par laser (LIF) [7], ou bien l'ionisation multiphotonique résonnante (REMPI) [8, 9]. Dans notre type d'expérience, la faible densité de molécules à détecter fait que la technique REMPI est la plus adéquate. En effet, la collecte des ions créés par la technique REMPI est plus efficace que la détection des photons produits par les techniques CARS et LIF.

Après avoir discuté du processus REMPI choisi pour sonder les molécules étudiées, nous décrirons plus en détail le laser ultraviolet utilisé, son implantation vis à vis de la chambre d'expérience ainsi que le système de collecte des ions créés.

Des modifications apportées au système, initialement réglé pour étudier la molécule d'azote, permettront d'obtenir nos premiers spectres d'hydrogène moléculaire dont les caractéristiques valideront le dispositif.

II.D.1. – Principe de la technique REMPI

Cette technique permet d'évaluer l'énergie interne contenue dans un groupe de molécules en mesurant la distribution de population de celles-ci dans l'ensemble des états rovibrationnels possibles. Pour compter les molécules se trouvant dans un état de rotation et de vibration donné, on les ionise sélectivement en passant de façon résonnante par l'intermédiaire d'un état électronique excité connu.

Dans le cas de la molécule d'hydrogène, la différence d'énergie entre le premier état électronique excité et le niveau fondamental est d'environ 12 eV, ce qui correspond à l'utilisation de photons très énergétiques (100 nm de longueur d'onde) dont l'utilisation exclusive pour l'excitation-ionisation est peu efficace [10]. C'est pourquoi la méthode REMPI utilise deux photons UV (~200 nm) pour exciter la molécule, et un ou deux photons supplémentaires pour l'ioniser (respectivement REMPI(2+1) et REMPI(2+2)).

La transition à deux photons implique un état intermédiaire virtuel dont la durée de vie est très courte ($\sim 10^{-15}$ s). Il est donc nécessaire d'avoir une densité de photons importante en un temps très court, ce qu'un laser pulsé de 100 kW (1 mJ en 10 ns) est capable de fournir.

Le processus REMPI (2+1) que nous avons utilisé pour les molécules d'hydrogène (H_2), de deutérium (D_2) et d'hydrogène deuteré (HD) est illustré par le diagramme d'énergie de la Figure II. 11 [11].

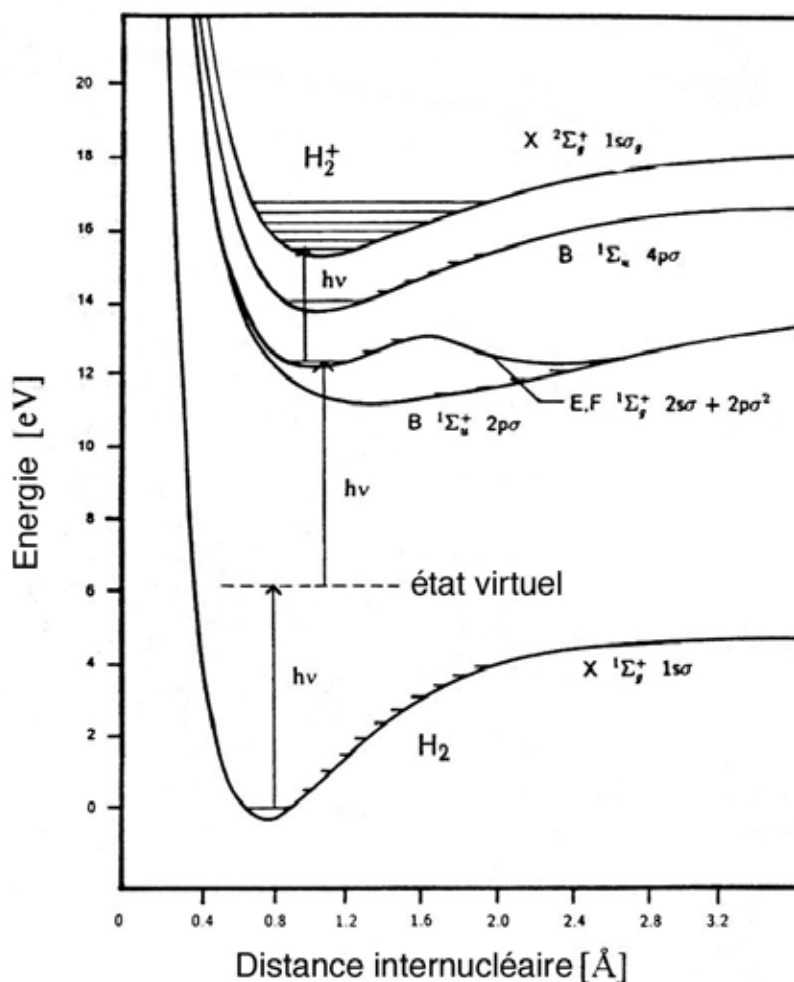


Figure II. 11 : Courbe d'énergie potentielle de quelques états électroniques de H_2 et H_2^+ . Les étapes d'excitation puis d'ionisation utilisées en REMPI (2+1) y sont représentées.

Il met en jeu l'état fondamental $X \ ^1\Sigma_g^+$ et l'état excité $E,F \ ^1\Sigma_g^+$, afin d'obéir aux règles de symétrie des transitions à deux photons. Alors qu'il n'y a pas de règle de sélection pour le changement de nombre quantique de vibration v durant l'excitation électronique, la variation du nombre quantique de rotation j doit être $\Delta j = -2, 0$ ou $+2$ pour la transition à deux photons, puisque pour une transition n'impliquant qu'un photon la règle est $\Delta j = \pm 1$.

La notation couramment utilisée pour décrire les transitions prend en compte les variations de j et de v . Si v_i représente l'état vibrationnel de la molécule dans le fondamental, v_f l'état vibrationnel dans l'état excité, pour $\Delta j=0$ on note la transition de branche Q, $Q_j(v_f, v_i)$. De même, la transition $\Delta j=-2$ correspond à la transition de branche O $_j(v_f, v_i)$ et $\Delta j=+2$ à la transition de branche S $_j(v_f, v_i)$.

Lors de nos études, nous utiliserons les transitions $Q_j(0,0)$ car les transitions de la branche Q sont approximativement 30 fois plus fortes que les transitions des branches O et S dans le cas du REMPI (2+1) par l'intermédiaire de l'état E,F $^1\Sigma_g^+$ [12, 13].

La détermination de l'énergie des photons à utiliser pour chaque transition $Q_j(0,0)$ nécessite le calcul des énergies des niveaux rotationnels et vibrationnels des molécules étudiées. Le modèle du rotateur rigide au second ordre donne l'expression de l'énergie rotationnelle suivante :

$$E_{\text{rot}}(j, v) = [B_e - \alpha(v + 1/2)] j(j+1) - [D_e - \beta_e(v + 1/2) + \beta_e(v + 1/2)^2] j^2(j+1)^2 \quad (\text{II. 1})$$

alors que celui de l'oscillateur harmonique nous amène à :

$$E_{\text{vib}}(v) = \omega(v + 1/2) - \omega_x(v + 1/2)^2 \quad (\text{II. 2})$$

Avec les valeurs de B_e , α , D_e , β_e , β_e' , ω et ω_x données par Huber et Herzberg [14], on voit que la transition $Q_0(0,0)$ de D_2 est obtenue avec deux photons de 201,07 nm, la résonance suivante $Q_1(0,0)$ à 201,13 nm et que, par exemple, $Q_{14}(1,1)$ de H_2 est à 215,63 nm.

Les transitions REMPI entre les états quantiques rovibrationnels que nous voulons étudier étant étalées en longueur d'onde sur une quinzaine de nanomètres dans l'ultraviolet, un laser accordable en fréquence est nécessaire.

II.D.2. – Description du dispositif REMPI

Mis au point au laboratoire, le cœur du dispositif est un laser à colorant liquide émettant un faisceau cohérent sur une gamme de longueur d'onde large de 45 nm dans le visible (orange) puis triplé en fréquence. Une fois généré, le faisceau laser est amené dans la chambre d'expérience où il excite et ionise sélectivement les molécules étudiées. Un système de collection et de séparation des ions est utilisé afin de recueillir le signal désiré, qui est traité par une chaîne d'acquisition électronique.

II.D.2.a. – Le laser de pompe

L'inversion de population du milieu amplificateur du laser à colorant est effectuée par un laser de pompe. Il s'agit d'un Nd :YAG (BMI Industries) délivrant des impulsions de 1J, d'une dizaine de nanosecondes, à une fréquence de 10 Hz dans l'infrarouge (1064 nm). Ce faisceau est doublé en fréquence par un cristal de KDP afin que la longueur d'onde du laser de pompe (532 nm – 470 mJ) corresponde à un maximum d'absorption dans le milieu amplificateur du laser accordable.

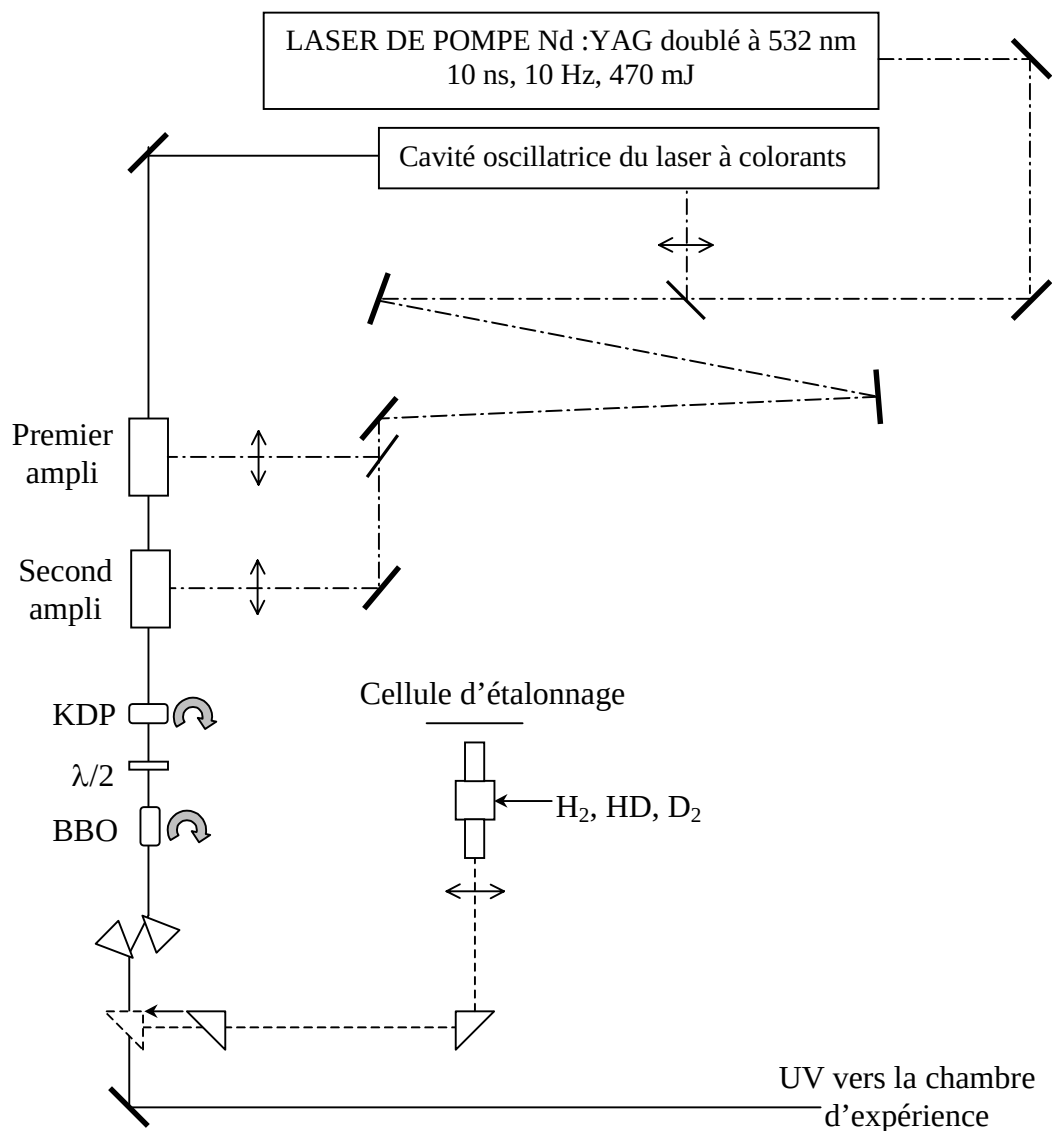
II.D.2.b. – Le laser à colorant

Figure II. 12 : Vue d'ensemble du laser UV accordable en fréquence

La Figure II. 12 présente une vue d'ensemble du dispositif. La pièce maîtresse du laser à colorant est la cavité oscillatrice (Figure II. 13) : une cuve dans laquelle circule le milieu amplificateur (colorants dilués dans du méthanol), placée entre deux systèmes réfléchissants.

D'un côté, le miroir de sortie possède une réflexion de 10%, de l'autre, un groupe anamorphoseur - réseau - miroir permet de sélectionner « continûment » la longueur d'onde du laser accordable.

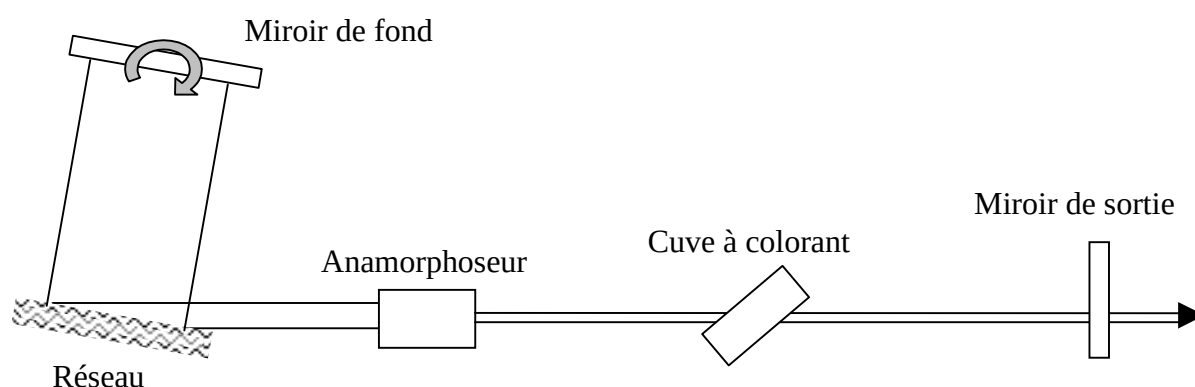


Figure II. 13 : La cavité oscillatrice du laser à colorants

L'anamorphoseur est constitué de quatre prismes à petits angles élargissant le faisceau en hauteur afin d'éclairer le réseau (2400 traits/mm) sur la surface la plus grande possible (5 cm). De plus, celui-ci est éclairé en incidence rasante afin d'augmenter la résolution spectrale du laser. Avec notre montage, on peut espérer une résolution spectrale $\Delta\sigma$ de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Si ce montage est entaché d'énormes pertes dues à la faible réflectivité du réseau, ce défaut est compensé par le gain très élevé du milieu amplificateur.

L'accordabilité du laser est assuré par le miroir de fond doré qui sélectionne la longueur d'onde diffractée à l'ordre un par le réseau, cette longueur d'onde étant définie par l'angle d'inclinaison du miroir. On règle cet angle à l'aide d'un moteur pas à pas, piloté par ordinateur, sa position étant repérée au moyen d'une roue codeuse optique. Un étalonnage de ce système permet de caler aisément le laser autour des résonances REMPI des molécules à étudier.

La cavité du laser à colorant fournissant seulement quelques centaines de microjoules en une dizaine de nanosecondes, deux amplificateurs sont nécessaires pour disposer d'un faisceau cohérent dans le visible d'une vingtaine de millijoules. Ces deux étages d'amplification sont composés de cuves prismatiques permettant le pompage homogène des colorants liquides qui y circulent. Elles sont pompées par l'harmonique du laser Nd:YAG dont on a divisé et retardé, par réflexions successives sur des miroirs totalement ou partiellement réfléchissants, le faisceau. Elles sont relativement éloignées de la cavité oscillante afin de réduire l'amplification de la fluorescence spontanée.

II.D.2.c. – Génération de l'UV

Le milieu amplificateur utilisé produit un faisceau laser polarisé verticalement accordable entre 600 nm et 645 nm. Pour obtenir notre laser UV, nous utilisons deux cristaux non-linéaires (*Figure II. 12*).

Un cristal de KDP de type I génère un faisceau de fréquence double compris entre 300 nm et 322,5 nm dont la polarisation est horizontale.

Le cristal de BBO qui suit, somme le fondamental du laser à colorant (ω) et l'harmonique générée précédemment (2ω) pour fournir notre faisceau laser UV (3ω) accordable de 200 nm à 215 nm, polarisé verticalement.

Le cristal de BBO étant aussi de type I, il nécessite des faisceaux incidents de même polarisation. Une lame de quartz taillée, parallèlement à l'axe optique, d'une épaisseur de $\sim 503 \mu\text{m}$, agit comme lame demi-onde $\lambda/2$ avec le fondamental et comme une lame λ avec l'harmonique. Les polarisations de ces deux faisceaux sont alors orientées horizontalement avant d'entrer dans le BBO. Pour permettre à cette lame de fonctionner sur la gamme 600 nm-645 nm, nous l'avons installée sur un support inclinable par vis micrométrique pour jouer sur l'épaisseur de lame vue par les faisceaux et ainsi ajuster, en fonction de la longueur d'onde incidente, le retard nécessaire.

Un jeu de deux prismes (d'angle au sommet égal à 68° pour être attaqués à une incidence proche de l'angle de Brewster) en suprasil montés tête-bêche permet de séparer le fondamental et l'harmonique doublé du faisceau triplé qui nous intéresse. Le faisceau UV se propage alors dans la même direction que le fondamental à la sortie du KDP.

Pour effectuer un spectre REMPI, on effectue un balayage en longueur d'onde autour des transitions moléculaires. Les indices de réfraction des cristaux non-linéaires biréfringents variant en fonction de la longueur d'onde du faisceau laser incident, il est nécessaire de réorienter continûment les cristaux de KDP et BBO pendant le balayage d'un spectre pour obtenir correctement la conversion. Ainsi on s'assure que les temps de parcours dans les cristaux propres à chaque faisceaux (ω , 2ω et ω , 2ω , 3ω) sont les mêmes. C'est ce qu'on appelle établir l'accord de phase.

Afin de permettre la génération de l'UV sur la plage 200 nm – 215 nm avec un seul cristal et de minimiser le trajet des faisceaux, nous avons fait tailler un cristal de BBO. En calculant les déviations attendues avec les lois de Sellmeier paramétrées par K. Kato [15], qui donnent les indices ordinaires - 1ω , 2ω - et extraordinaires - 3ω - du cristal, nous avons choisi un angle de coupe $\theta=70^\circ$, $\varphi=0^\circ$ (Figure II. 14).

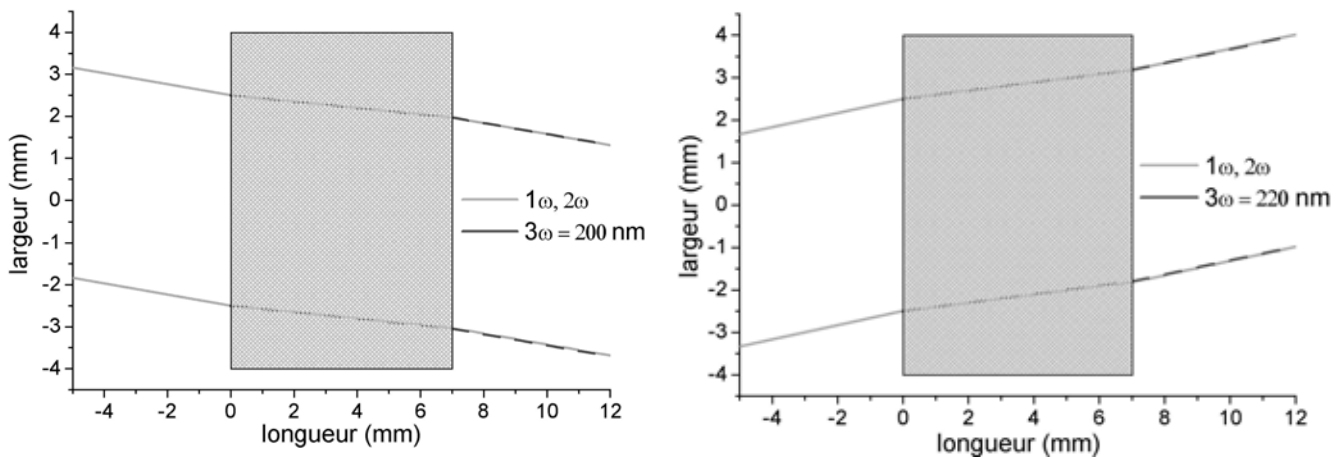


Figure II. 14 : Trajet des faisceaux dans le cristal de BBO sur la plage de longueur d'onde désirée pour la détection des molécules d'hydrogène.

Des dispositifs réalisés au laboratoire permettent de gérer automatiquement la rotation des cristaux, maintenant l'accord de phase dans la plage des 200 nm sur des variations de 0,02 nm, ce qui est fort utile pour des spectres d'azote, par exemple, où les états rovibrationnels sont très proches les uns des autres. Pour la molécule d'hydrogène, les transitions successives étant séparées de 0,1 nm à 1 nm, et la largeur d'une raie de transition étant très faible, l'accord de phase sera réalisé manuellement.

II.D.2.d. – Trajet du faisceau UV

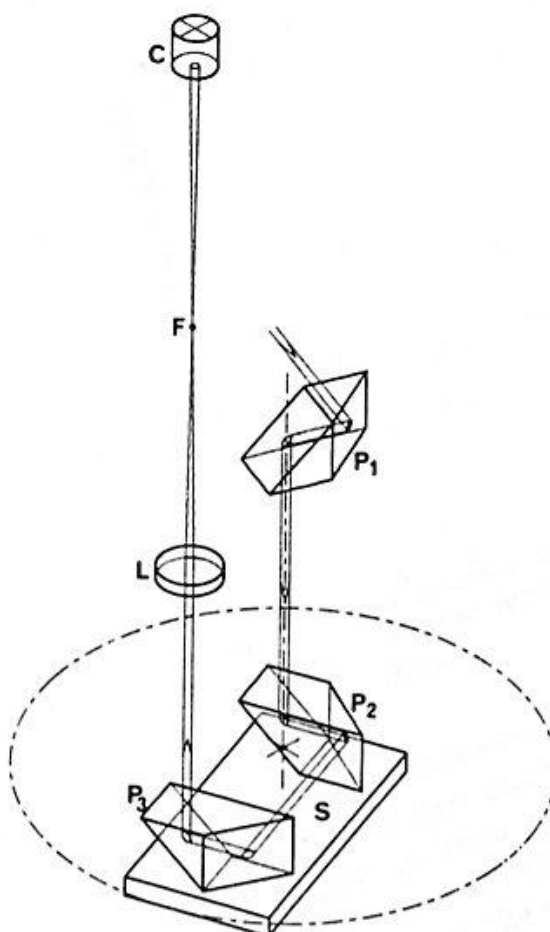
Une fois généré, le faisceau peut être envoyé soit vers une cellule d'étalonnage, soit vers la chambre d'expérience (*Figure II. 12*).

La cellule d'étalonnage est une chambre de quelques centimètres cube, pompée en vide primaire et pouvant accueillir en son sein des molécules d'hydrogène et/ou de ses isotopes. Deux électrodes permettent de collecter les ions sélectivement créés par le REMPI dans des gammes de pression de l'ordre du millibar. On peut ainsi étalonner très rapidement notre système.

Après repérage des longueurs d'onde du laser dans cette cellule, qui permettent les transitions REMPI, le faisceau UV est envoyé dans la chambre d'expérience où il pénètre en passant par une fenêtre en silice fondue. Un jeu de biprismes, représenté sur la *Figure II. 15*, amène le laser à la zone d'ionisation : Tout d'abord réfléchi (P1) le long de l'axe de rotation commun au QMS, au REMPI et à l'échantillon, le faisceau est renvoyé vers le détecteur REMPI par les biprismes P2 et P3, parallèlement à l'axe vertical. Focalisé par une lentille (L) en suprasil d'une distance focale de 15 cm, le faisceau UV ionise les molécules entre les deux électrodes accélératrices du dispositif de détection REMPI. Le faisceau est arrêté par une cible en verre dépoli (C), qui permet aussi de vérifier à tout instant l'alignement du laser.

Figure II. 15 : Trajet du faisceau UV dans la chambre d'expérience.

*S : Plateau de rotation .
P1, P2, P3 : Biprismes de renvoi.
L : Lentille convergente.
F : Point focal.
C : Cible en verre.*



II.D.2.e. – Détection des molécules ionisées

Le système de collecte des ions (*Figure II. 16*) est composé principalement de trois parties : les électrodes accélératrices, le cylindre de temps de vol et le détecteur ionique.

Les électrodes (G1 et G2) sont situées de part et d'autre de la zone d'ionisation des molécules. Ce sont des fentes fines ($\sim 10 \times 2 \text{ mm}^2$) plutôt que des grilles, afin de diminuer la quantité de lumière UV diffusée (par la cible en verre) vue par le détecteur ionique. Lorsqu'une différence de potentiel adéquate est appliquée entre ces électrodes, électriquement isolées par des cales en céramique, les ions créés sont accélérés en direction du tube de temps de vol, qui se présente sous la forme d'une cage de Faraday.

Cette cage de Faraday (C) cylindrique d'une longueur de 6 cm est elle aussi isolée par des pièces en PTFE. Les ions arrivés dans cette zone se propagent à vitesse constante. Si plusieurs espèces d'ions sont présentes lors de l'expérience, elles se séparent temporellement puisque l'accélération électrostatique subit entre (G1) et (G2) et entre (G2) et (C) leur a donné une vitesse fonction de la racine carrée de leur masse.

Enfin, le détecteur ionique (D) est composé de trois galettes de microcanaux montées en série (Hamamatsu F1094). Pour une tension moyenne de 800V par galette, le gain non saturé est de l'ordre de 10^8 , c'est à dire que les ions uniques sont détectés.

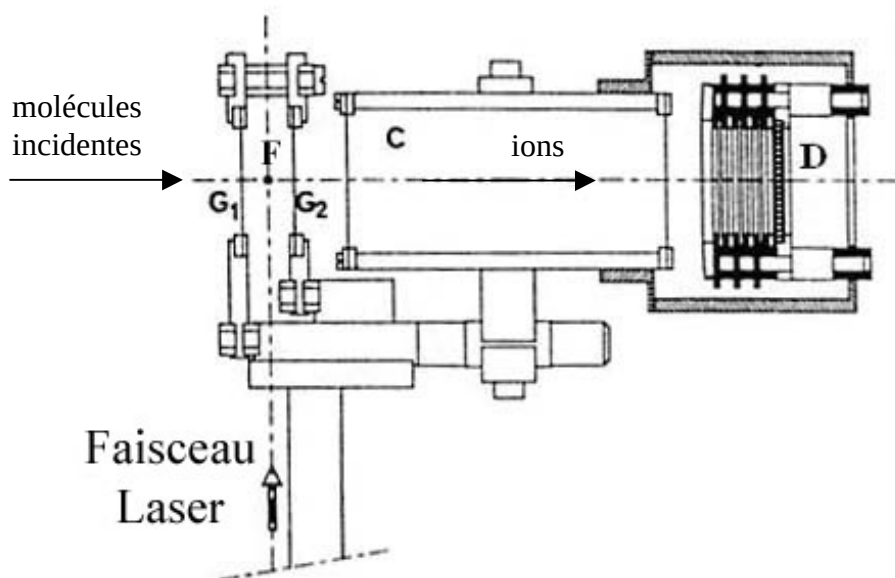


Figure II. 16 : Système de collection et de séparation en masse des ions créés en REMPI.

F : Point focal. G1, G2 : électrodes accélératrices. C : Tube de temps de vol. D : Détecteur ionique

II.D.3. – Optimisation du dispositif REMPI

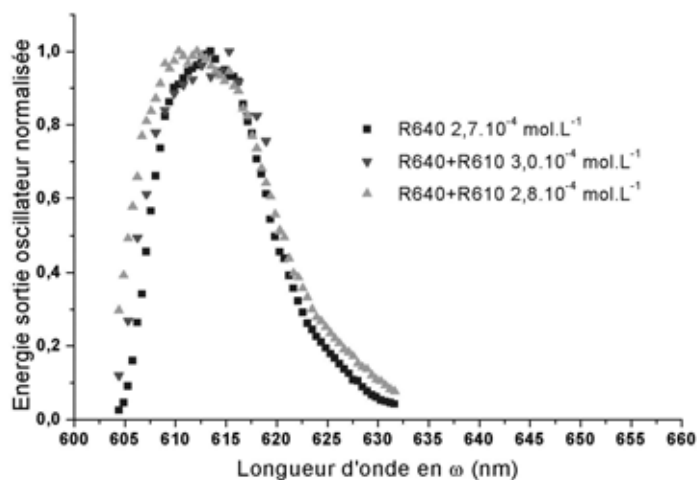
II.D.3.a. – Optimisation de la puissance du laser UV

Pour réaliser un spectre rovibrationnel le plus complet possible, il faut un laser qui fournisse une puissance à peu près constante sur une très large gamme de longueur d'onde (au moins 45 nm en ω) à partir de 603 nm. Des études ont été menées au cours de cette thèse pour déterminer les composants du milieu amplificateur adéquats et leurs proportions respectives.

Tout d'abord, deux colorants ont attiré notre attention. La rhodamine 610 (R610) et la rhodamine 640 (R640), diluées dans le méthanol, ont un maximum de fluorescence aux alentours de 610 nm. La R640 seule a pour inconvénient d'avoir une fluorescence quasi nulle vers 605 nm alors que pour détecter les états peu excités du deutérium moléculaire nous avons besoin d'un faisceau à 603,21 nm. L'adjonction de R610 (*Figure II. 17*) est nécessaire afin de gagner en énergie vers les faibles longueurs d'ondes.

Figure II. 17 : Energie laser du fondamental mesurée en sortie d'oscillateur pour la R640 et deux mélanges de R640 + R610 (2/3,1/3 respectivement).

On remarque que le mélange ne doit pas être trop concentré afin d'émettre plus vers 602 nm.

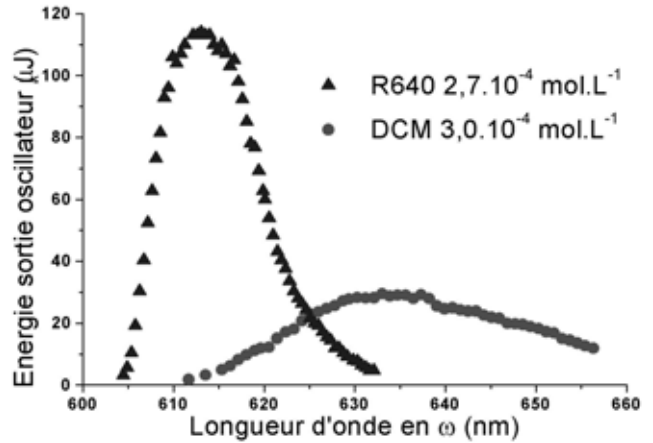


Toutefois, un mélange R640-R610 ne permet pas d'ioniser les molécules dont l'énergie interne est élevée, puisque à partir de 622 nm la puissance du laser diminue fortement.

On s'est alors intéressé au DCM qui émet très largement entre 620 nm et 650 nm. Sur la *Figure II. 18* on peut visualiser la complémentarité entre la R640 et le DCM dans la zone spectrale qui nous intéresse, mais à concentration molaire comparable l'énergie fournie par le DCM semble moins importante que pour la R640.

Figure II. 18 : Complémentarité de la R640 et du DCM.

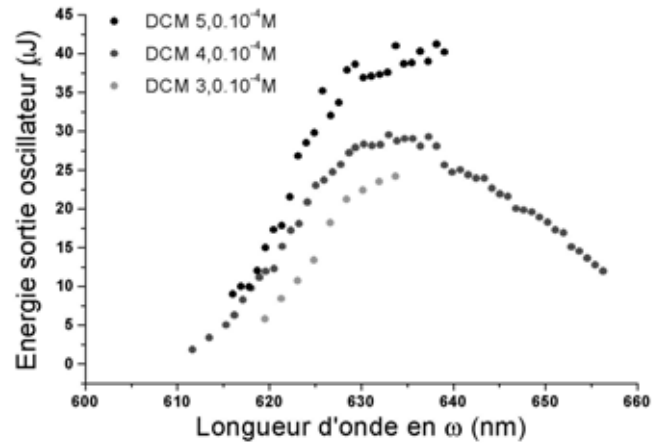
Les maximums d'émission induite de la R640 et du DCM sont séparés de 20 nm. A concentration équivalente, l'énergie fournie est différente.



Avant de continuer plus avant on s'assure qu'en augmentant la concentration de la DCM on peut obtenir un faisceau plus intense (Figure II. 19), c'est à dire que l'auto-absorption par le colorant n'est pas encore trop importante comme dans le cas R610 + R640.

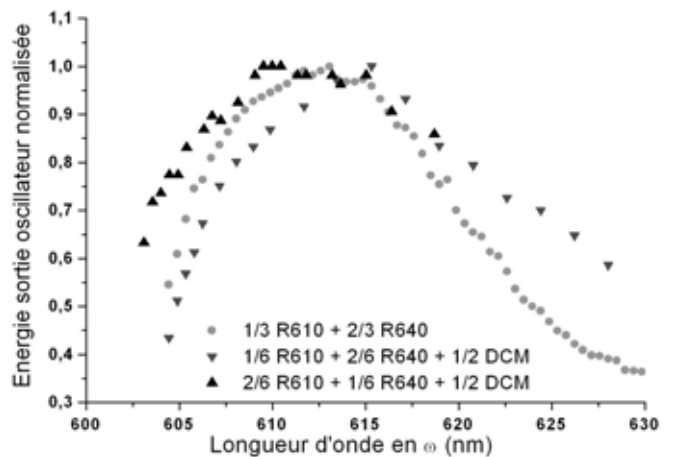
Figure II. 19 : Etude de l'influence de la concentration de la DCM sur l'énergie émise induite.

Dans notre plage de dilution, plus la DCM est concentrée plus l'énergie du faisceau est importante.



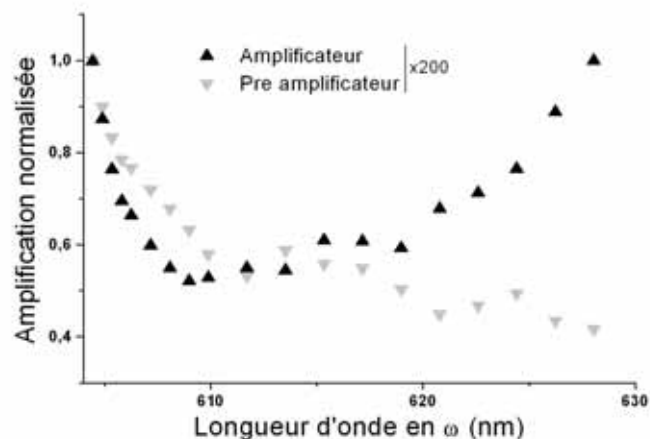
Enfin, différents mélanges de R610 + R640 + DCM sont étudiés (Figure II. 20) pour déterminer le dosage optimal permettant de hautes intensités en début et fin de plage de longueur d'onde.

Figure II. 20 : Détermination du mélange optimal pour l'étude de H_2 , HD et D_2 faiblement et/ou fortement excité en interne.



Les concentrations typiquement utilisées sont de 4.10^{-4} mol.L $^{-1}$ pour l'oscillateur , 1.10^{-4} mol.L $^{-1}$ pour le premier amplificateur et 7.10^{-5} mol.L $^{-1}$ pour le second amplificateur. Cette baisse de concentration graduelle permet d'augmenter l'intensité du laser dans les extremums de plage de longueur d'onde comme le montre la *Figure II. 21*.

Figure II. 21 : Amplification du faisceau fondamental dans les différents étages de génération du laser accordable en fréquence.

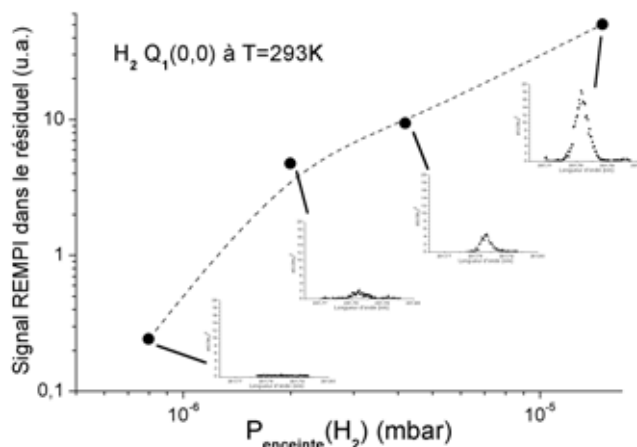


II.D.3.b. – Sensibilité du dispositif

La sensibilité de notre dispositif REMPI pour les molécules d'hydrogène a été évaluée en introduisant des pressions d'hydrogène moléculaire dans l'enceinte d'expérience de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-5} mbar.

Figure II. 22 : Intensité du signal REMPI dans le diffus en fonction de la pression dans l'enceinte d'expérience.

La ligne pointillée est un guide pour les yeux.



Les mesures effectuées (*Figure II. 22*) nous indiquent que le signal REMPI devient suffisamment intense, pour effectuer un spectre, à partir d'une pression résiduelle dans l'enceinte de l'ordre de 4.10^{-6} mbar, ce qui représente une densité de molécules diffuses de $\sim 1.10^{11}$ molécules/cm 3 . Le détecteur REMPI ne collecte que les molécules se déplaçant dans l'axe de celui-ci, avec une acceptation angulaire d'environ $\pi/48$ stéradian. En considérant que la répartition des directions de propagation des molécules dans l'enceinte est isotrope, la sensibilité efficace de notre détecteur est de l'ordre de 5.10^8 molécules.cm $^{-3}$.

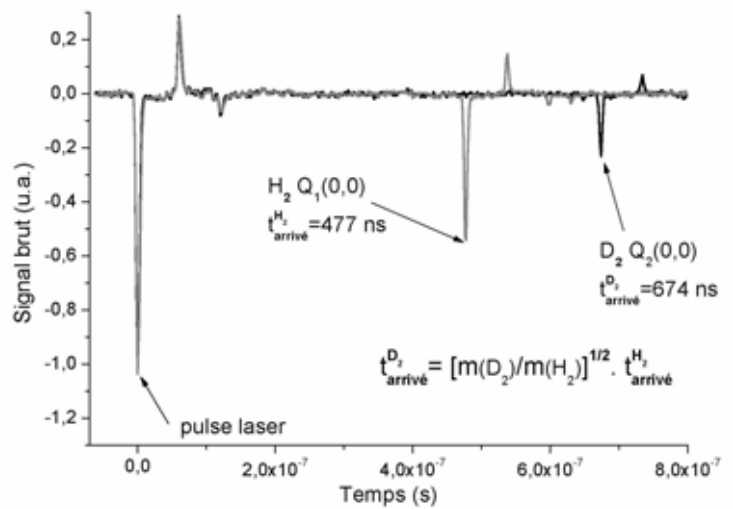
II.D.4. – Exploitation des mesures REMPI

II.D.4.a. – Obtention d'un spectre REMPI

Pour déterminer la population d'un état donné, nous effectuons un balayage en longueur d'onde (pas de 0,0005 nm en 3σ) autour de la transition visée. A l'aide d'un boxcar (Stanford Research System SRS 510) on cale une porte temporelle sur le signal des molécules ionisées (Figure II. 23). Le signal est restitué sous forme de tension continue à l'une des entrées d'une carte d'acquisition (Styrel PC816) placée dans un micro-ordinateur.

Figure II. 23: Signal ionique brut à la sortie des gallettes de microcanaux avant l'entrée sur le boxcar.

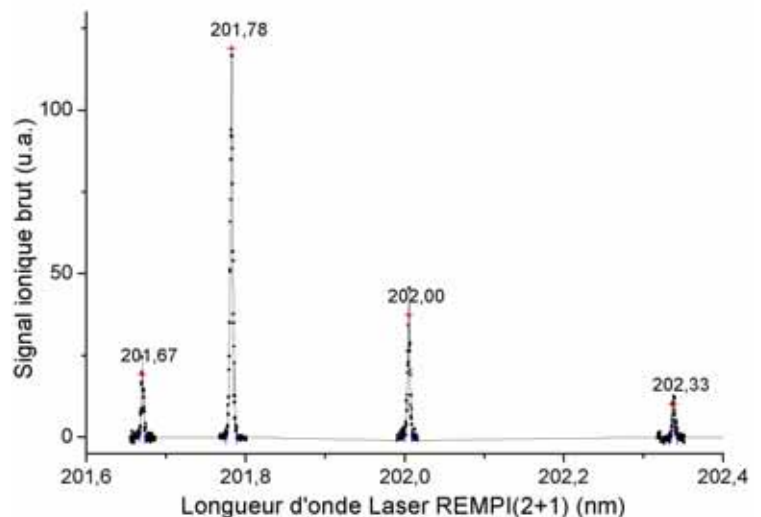
Ce signal est la superposition d'un signal pour H_2 et d'un signal pour D_2 . On peut ainsi vérifier que le temps d'arrivée varie en fonction de $m^{1/2}$.



En traçant le signal ionique, bruit de fond soustrait, en fonction de la longueur d'onde, on définit une aire qui représente la population de molécules ionisées dans l'état considéré. En effectuant ce balayage pour plusieurs transitions, on peut alors déterminer les populations relatives des états rovibrationnels de l'espèce étudiée (Figure II. 24). Mais le signal brut doit être corrigé afin de prendre en compte certaines conditions expérimentales.

Figure II. 24: Spectre de population pour H_2 à température ambiante.

On peut y voir, de gauche à droite, les transitions $Q_0(0,0)$, $Q_1(0,0)$, $Q_2(0,0)$ et $Q_3(0,0)$.



II.D.4.b. – Correction du signal ionique brut : instabilités laser

La quantité d'ions récoltés par la technique REMPI dépend bien sûr de la population de l'état sondé mais aussi de la densité de photons utilisés : dans une transition à deux photons la proportion de molécules ionisées varie au carré du flux de photons et donc du carré de l'intensité laser. Or la puissance du laser UV est sujette à variation, il est donc nécessaire de la mesurer en permanence pour normaliser le signal ionique coup à coup. Pour cela on mesure, à l'aide d'une photodiode, l'intensité en utilisant une réflexion parasite du faisceau ultraviolet.

On vérifie bien que nous sommes dans une transition à deux photons en déterminant la loi de puissance expérimentale reliant le signal REMPI à l'intensité du laser (*Figure II. 25*).

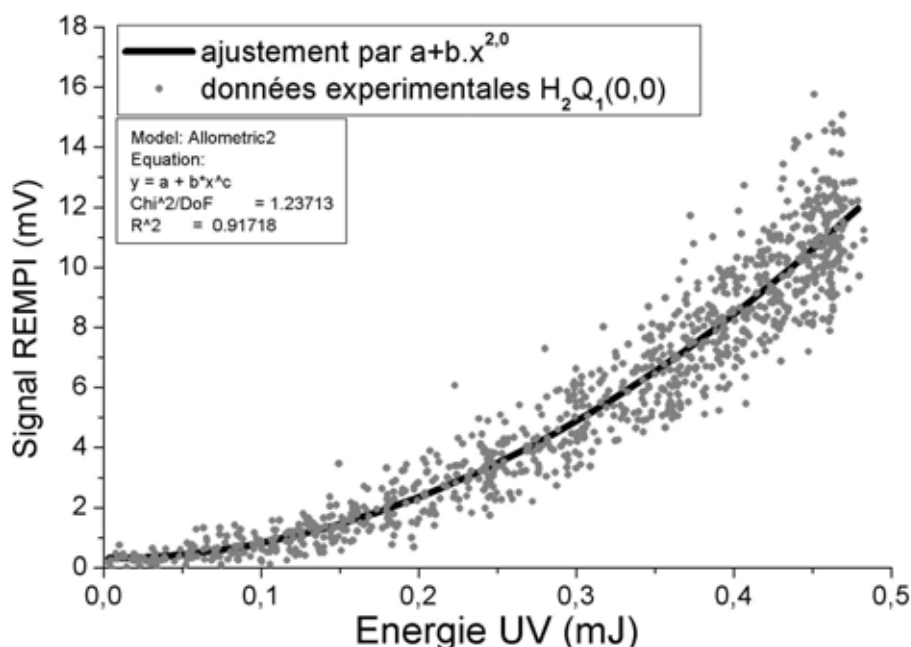


Figure II. 25 : Détermination de la loi de puissance sur la transition $Q_1(0,0)$ de H_2

II.D.4.c. – Correction du signal ionique brut : variations de section efficace

L'état excité que nous utilisons est l'état $E,F \ ^1\Sigma_g^+$. Il a la particularité d'être composé de deux puits de potentiels (*Figure II. 11*) entre lesquels il est possible de passer par effet tunnel. Cela a pour effet de faire varier brusquement la section efficace d'excitation à deux photons pour certaine valeur du nombre quantique de rotation j .

Les études théoriques de Huo *et al.* [16] et expérimentales de Rinnen *et al.* [17] sont en accord sur les valeurs des coefficients de corrections multiplicatifs, proche de l'unité, à appliquer à chaque transition $Q_j(0,0)$ pour les $j < 12$.

Pour les états de rotations de nombre quantique supérieur, les facteurs multiplicatifs sont différents de l'unité. Les valeurs de ces coefficients ne concordent plus entre expérience et théorie, probablement à cause de la création d'ions H^+ par des photons REMPI qui font passer H_2^+ dans des états dissociatifs [17]. Le nombre d'ions collectés est donc sous-estimé et le coefficient correcteur expérimental est plus fort que celui prédit par la théorie.

Nos configurations expérimentales étant proches, nous utiliserons les coefficients de correction de Rinnen *et al.* pour $j \geq 12$ et nous les considérerons égaux à l'unité pour $j < 12$.

II.D.4.d. – Détermination de la température rotationnelle des molécules sondées

Après avoir appliqué les corrections évoquées ci-dessus à nos mesures de populations d'états rotationnels, nous pouvons remonter à l'énergie interne des molécules stockées dans la rotation. Si les molécules sont thermalisées, à l'équilibre thermodynamique avec un milieu, à la température T , la répartition de population dans les états rovibrationnels est distribuée selon la loi Boltzmanienne suivante :

$$N(j,v) = \frac{g_N(2j+1)e^{\frac{-E_{rot}(j,v)}{k_B T}}}{\sum N(j,v)} e^{\frac{-(E_{vib}(v) - E_{vib}(v=0))}{k_B T}} \quad (II. 3)$$

où k_B est la constante de Boltzman et g_N est le facteur de dégénérescence nucléaire.

Dans le cas de H_2 , ce poids statistique vaut 1 pour les j pairs et 3 pour les j impairs. Pour D_2 nous avons $g_N=6$ pour les j pairs et $g_N=3$ pour les j impairs. Enfin pour HD , le poids statistique est le même quel que soit le nombre quantique de rotation j puisqu'il s'agit d'une molécule diatomique linéaire hétéronucléaire [18].

Ainsi, dans un état de vibration donné, en traçant $\ln [N(j,v)/g_N(2j+1)]$ en fonction de l'énergie rotationnelle E_{rot} des états mesurés, on obtient une droite de pente $1/kT_{rot}$ que l'on peut ajuster linéairement pour accéder à la température rotationnelle T_{rot} . Pour des molécules accommodées à la température ambiante on doit pouvoir mesurer $T_{rot}=293K$.

Enfin, l'énergie rotationnelle moyenne contenue dans un ensemble de molécules est donnée par $\langle E_{rot} \rangle = \sum [N(j,v)E_{rot}(j,v)]$ pour un état vibrationnel v donné.

II.D.5. - Validation du dispositif REMPI

La dernière étape indispensable est de s'assurer que notre dispositif REMPI permet de déterminer les énergies internes des espèces à étudier.

Pour cela, nous avons effectué des reconstructions de température rotationnelle des molécules de H_2 (Figure II. 26), D_2 (Figure II. 27) et HD (Figure II. 28). Les molécules de H_2 et D_2 ont été introduites à température ambiante dans l'enceinte d'expérience pour des pressions résiduelles de 2.10^{-6} mbar. Les molécules de HD ont été produites en dissociant un mélange de H_2 et D_2 dans la source d'hydrogène atomique, et en observant le signal de HD recombiné diffusé dans la chambre d'expérience à température ambiante menant à une pression résiduelle de 2.10^{-6} mbar. En traitant les données telles qu'expliquées dans les paragraphes précédents, on retrouve des températures rotationnelles de H_2 et D_2 en parfaite adéquation avec la température expérimentale, et une température de HD légèrement supérieure à l'ambiante.

Figure II. 26 : Populations rotationnelles des états $j=0,1,2,3,4$ de H_2 à température ambiante déterminées expérimentalement.

Les résultats théoriques sont calculés avec l'équation Boltzmannienne (II.3).

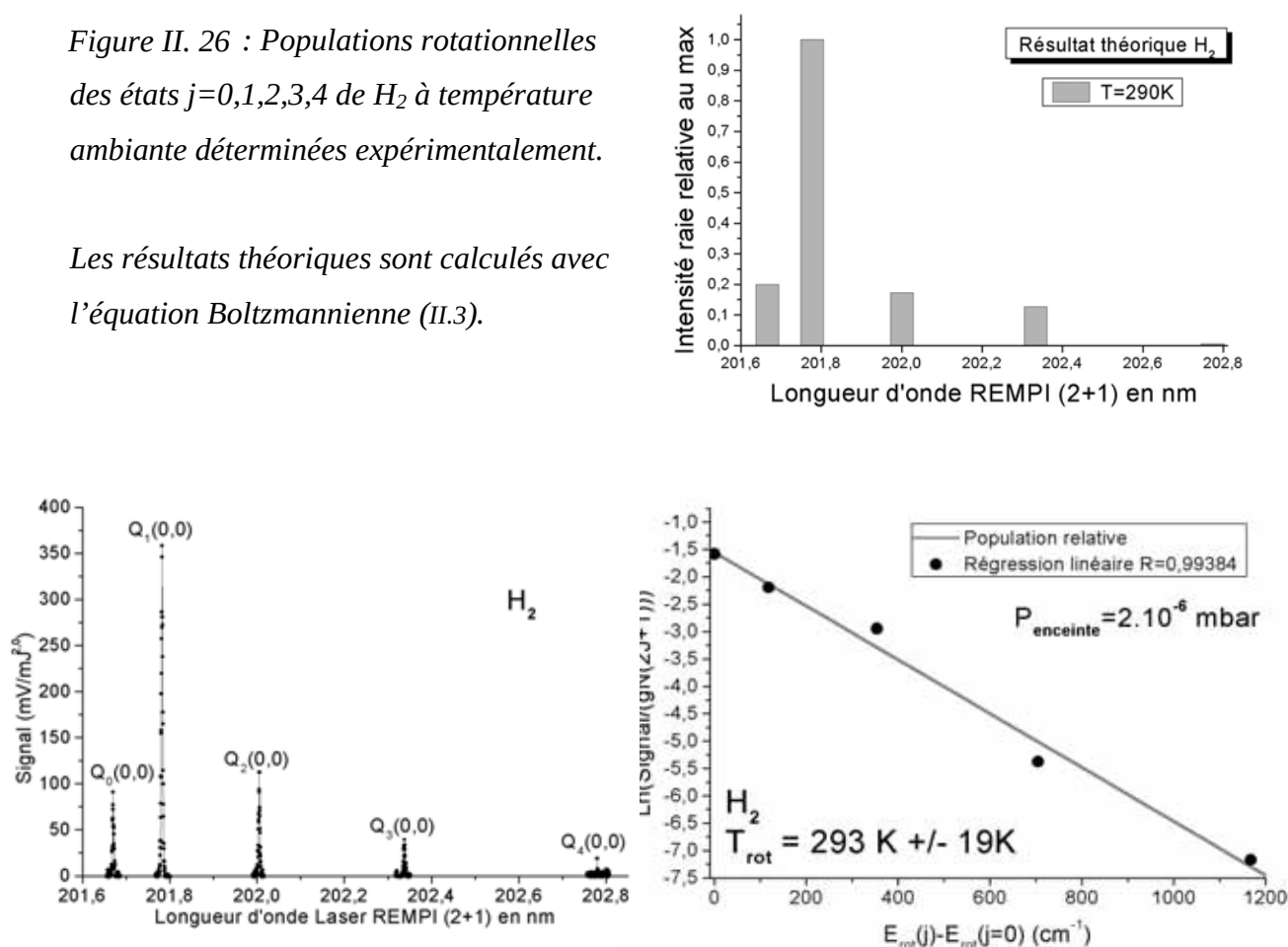


Figure II. 27 : Populations rotationnelles des états $j=0,1,2,3,4$ de D_2 à température ambiante déterminées expérimentalement.

Les résultats théoriques sont calculés avec l'équation Boltzmannienne (II.3).

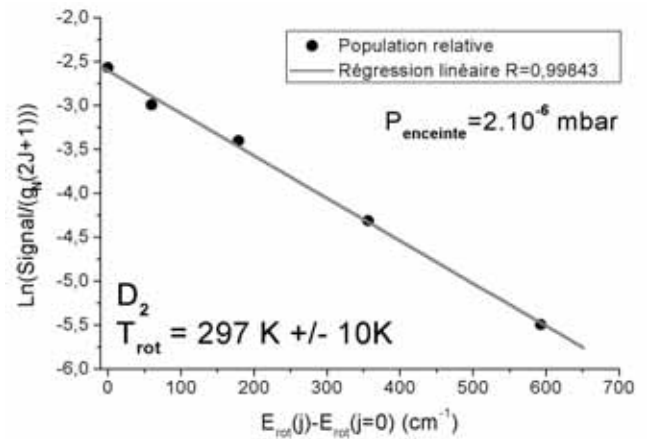
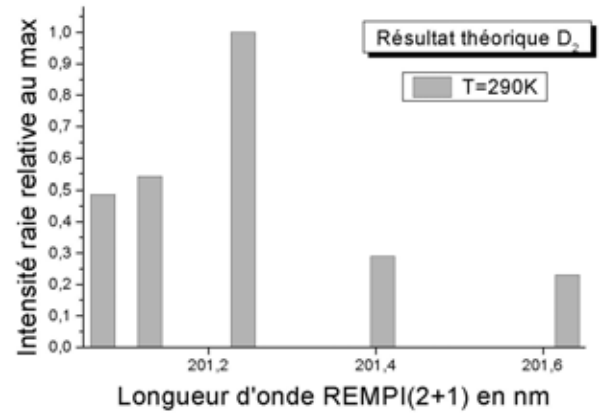
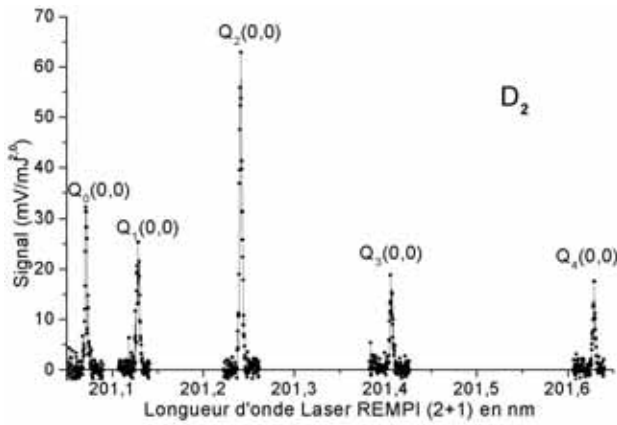
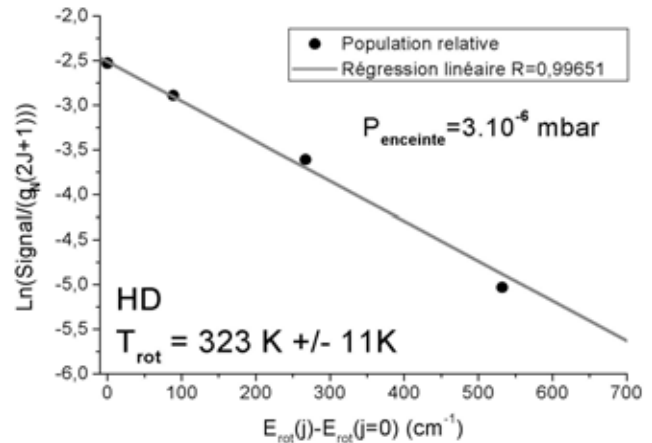
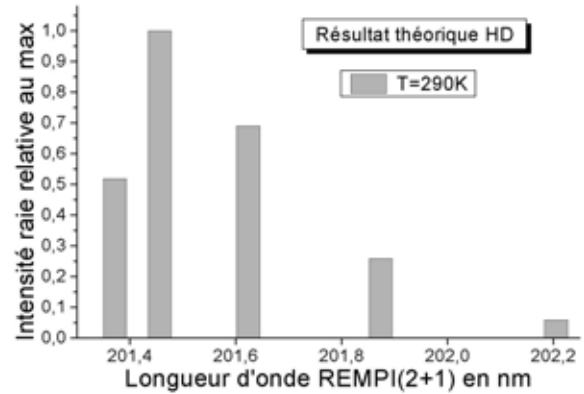
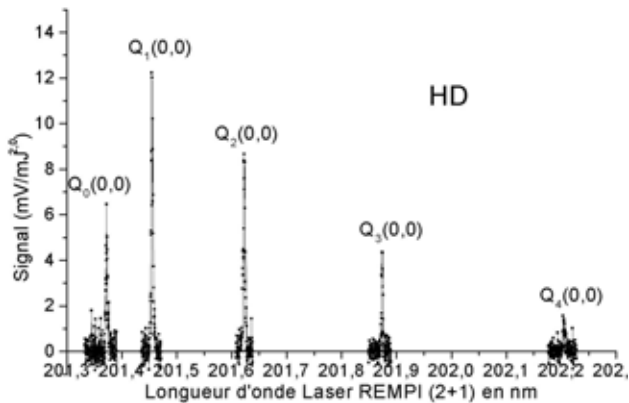


Figure II. 28 : Populations rotationnelles, déterminées expérimentalement, des états $j=0,1,2,3,4$ de HD, issu de recombinaison et diffusé dans l'enceinte d'expérience à température ambiante.

Les résultats théoriques sont calculés avec l'équation Boltzmannienne (II.3).



II.E. – CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre, le dispositif expérimental nécessaire à notre étude de l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium.

Un système de hachage du faisceau de la source d'hydrogène atomique a été conçu pour permettre la détection des signaux faibles et s'abstraire du résiduel en utilisant un amplificateur synchrone et ainsi faire des mesures de distributions angulaires et de temps de vol. Ce dispositif, composé d'un disque perforé entraîné par un moteur pas à pas, fonctionne sous ultravide. La platine de maintien du bloc moteur-disque peut tourner de 180° afin de mesurer la vitesse des particules incidentes.

Le dispositif d'ionisation multiphotonique résonnante (REMPI) a été modifié pour permettre la mesure des énergies internes des molécules d'hydrogène et de ses isotopes. Un nouveau cristal mélangeur pour le laser UV a été installé, et une étude des milieux amplificateurs a permis d'obtenir le mélange optimal de colorants permettant la génération d'un faisceau ultraviolet sur une large gamme de longueur d'onde. Nous avons alors déterminé la sensibilité du dispositif qui est de 5.10^8 molécules.cm⁻³. Enfin, nous avons effectué dans l'enceinte d'expérience sur un gaz résiduel d'hydrogène et de ses isotopes deutérés des mesures de leur énergie rotationnelle respective. Les résultats obtenus valident l'ensemble de notre système.

-
- [1] F. Pradère, M. Château, M. Benslimane, M. Bierry, M. Châtelet, D. Clément, A. Guilbaud, J.C. Jeannot, A. De Martino, and H. Vach, *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994), 161.
 - [2] H.J. Drouhin, M. Picard, D. Paget, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989), 1167.
 - [3] H. Nishino, W. Yang, Z. Dohnalek, V.A. Ukraintsev, W.J. Choyke, J.T. Yates Jr, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **15(1)** (1997), 182.
 - [4] R.F.K.Herzog, *Z. Nat. Forsch. A* **8a** (1953), 191
 - [5] A. Paul, H. Steinwedel, *Z. Nat. Forsch. A* **8(7)** (1953), 448.
 - [6] S.A. Druet, J.P.E. Taran, *CARS Spectroscopy, Prog. Quant. Electr.* **7** (1981), 1.
 - [7] R.N. Zare, P.J. Dagdigian, *Science* **185(4153)** (1974), 739.

- [8] E.E. Marinero, C.T. Rettner, R.N. Zare, Phys. Rev. Lett. **48(19)** (1982), 1323.
- [9] A.C. Kummel, G.O. Sitz, R.N. Zare, J. Chem. Phys. **85(12)** (1986), 6874.
- [10] W. Meier, H. Rottke, H. Zacharias, K.K. Welge, J. Chem. Phys. **83(9)** (1985), 4360.
- [11] D.J. Kligler, C.K. Rhodes, Phys. Rev. Lett. **40(5)** (1978), 309.
- [12] G. Pozgainer, K.D. Rendulic, A. Winkler, Surf. Sci. **307-309** (1994), 344.
- [13] D.J. Kligler, J. Bokor, C.K. Rhodes, Phys. Rev. A **21(2)** (1980), 607.
- [14] K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure IV Constants of Diatomic Molecules (1979) p240 et suivantes, New York : Van Nostrand-Reinhold.
- [15] K. Kato, IEEE J. Quantum Electronics **QE-22(7)** (1986), 1013.
- [16] W.M. Huo, K.D. Rinnen, R.N. Zare, J. Chem. Phys. **95(1)** (1991), 205.
- [17] K.D. Rinnen, M.A. Buntine, D.A.V. Kliner, R.N. Zare, J. Chem. Phys. **95(1)** (1991), 214.
- [18] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of Diatomic Molecules (1950) p130 et suivantes, New York : Van Nostrand-Reinhold.

CHAPITRE III

LA SOURCE D'HYDROGENE ATOMIQUE

LA SOURCE D'HYDROGENE ATOMIQUE

III.A. – INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude expérimentale de l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium, nous avons besoin d'une technique générant le réactant dans des quantités suffisantes avec une grande « pureté », tout en s'assurant que son fonctionnement n'affectera pas celui des dispositifs se trouvant déjà dans l'enceinte d'expérience.

Plusieurs techniques pouvant être utilisées, nous consacrerons la première partie de ce chapitre à comparer les avantages et les inconvénients de celles-ci pour justifier le choix que nous avons effectué.

Après avoir exposé le principe de fonctionnement de notre source d'hydrogène atomique, nous détaillerons sa conception et déterminerons sa zone d'utilisation.

Lors de l'utilisation de notre source d'hydrogène atomique, des perturbations sont apparues sur le dispositif REMPI. Nous avons donc mis au point un écran électrostatique s'adaptant à la tête de dissociation de la source et nous sommes assurés de son efficacité.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la détermination de l'efficacité de génération du jet atomique, et à la caractérisation de ses propriétés d'émission, c'est à dire la distribution angulaire des particules du jet, et l'évaluation du flux et de la densité de flux générés.

III.B. – CHOIX DU PROCEDE DE GENERATION DE L'HYDROGENE ATOMIQUE

Pour générer l'hydrogène atomique, deux grandes familles de sources existent. La première famille dissocie l'hydrogène moléculaire par l'intermédiaire d'un plasma créé par radiofréquence (RF) [1] ou micro-onde [2]. L'efficacité de dissociation de l'hydrogène moléculaire peut être très grande (>90%), cependant plusieurs inconvénients majeurs résident dans ces méthodes.

Tout d'abord, les électrons nécessaires à la dissociation de l'hydrogène moléculaire par collision doivent avoir une énergie d'au moins 9,5eV pour porter cette molécule dans l'état répulsif non radiatif d'énergie le plus bas $^3\Sigma_u^+$. L'énergie de dissociation de H_2 étant de 4,5 eV, les atomes d'hydrogène ainsi créés ont une énergie cinétique d'au moins 2,5 eV, à comparer aux 175 meV d'une molécule d'hydrogène thermalisée à 1600K, auxquels s'ajoutent des espèces ionisées.

Pour atténuer la présence de ces particules énergétiques, des finesses de conception sont nécessaires. Ainsi, les sources basées sur la technologie micro-onde permettent de délivrer des atomes d'hydrogène très peu énergétiques (0,05 eV) mais avec des flux faibles ($\sim 10^{12}$ atomes.cm⁻².s⁻¹). Les sources RF, quant à elles, peuvent atteindre des flux de 10^{13} atomes.cm⁻².s⁻¹.

Toutefois, deux principaux défauts affectent ces méthodes : la relative impureté des faisceaux générés due aux matériaux utilisés pour éviter la recombinaison des atomes générés [3] ou à l'adjonction de molécules (Ar, H₂O) pour améliorer les flux atomiques [4] et l'utilisation de champs électrique et magnétique variables pouvant perturber les dispositifs de mesures dont nous disposons.

La seconde famille de source génère l'espèce atomique par dissociation thermique. L'énergie de dissociation est apportée à la molécule sous forme de vibration suite aux collisions avec une surface chauffée, et permet ainsi de créer les atomes dès que la molécule a reçu 4,5 eV.

La première technique, la plus simple, est celle du filament chaud [5]. Elle consiste à chauffer un filament, de tungstène par exemple, à haute température ($T > 2000K$) dans une atmosphère d'hydrogène. Toutefois cette méthode ne permet pas des flux de particules important, puisque les atomes créés sont émis de façon isotrope et que l'efficacité de dissociation est faible, à moins d'augmenter la pression ce qui est rédhibitoire dans une expérience ultravide. De plus, vu les temps d'exposition nécessaires, la contamination de la surface étudiée par l'évaporation du filament n'est pas négligeable, ainsi que son chauffage par radiation. Enfin l'absence de faisceau directif empêche certaines études dynamiques de réactions (*Figure III. 1a*).

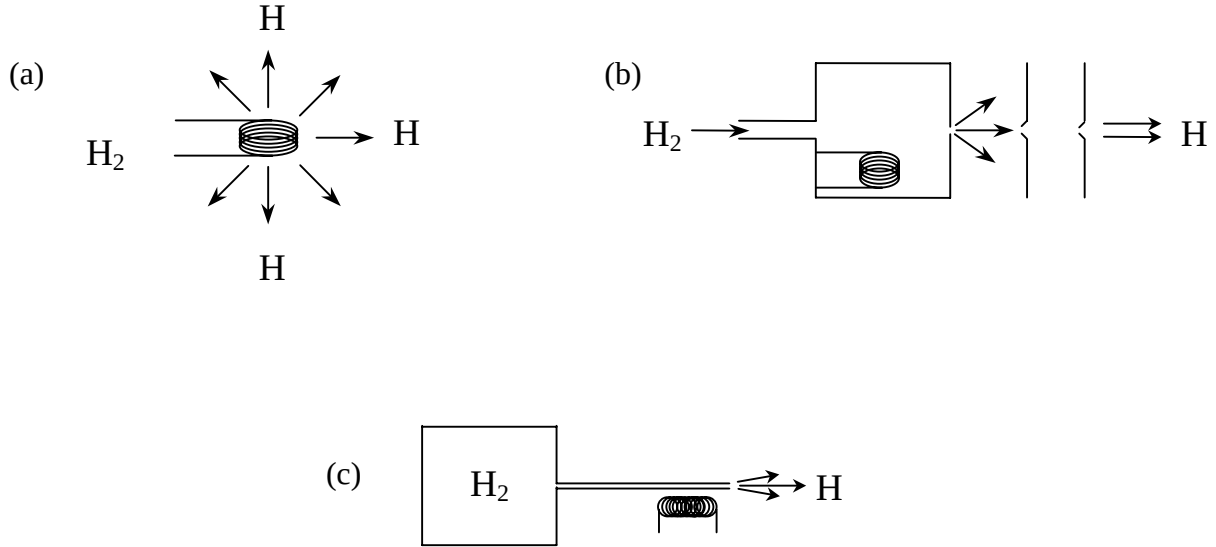


Figure III. 1 : Illustration des trois méthodes de dissociation thermique pour générer de l'hydrogène atomique : (a) filament chaud, (b) enceinte chaude percée et écorceurs pompés différemment, (c) capillaire chaud.

La deuxième technique, idéale pour l'ultravide, s'inspire des expériences de jet moléculaire [6, 7, 8]. Les atomes sont créés dans une enceinte chaude percée à l'une de ses extrémités (Figure III. 1b). Par cette ouverture s'échappe un faisceau atomique dont la distribution angulaire est en cosinus. Pour obtenir un faisceau encore plus directif, on sélectionne la partie centrale du faisceau par des « écorceurs » pompés différemment. Mais cette méthode est lourde à mettre en place et coûteuse (étages de pompage différentiel).

Une troisième technique existe. Dérivée de la méthode précédente [9], il s'agit des sources à capillaire chaud que Bischler et Bertel ont décrit dans une configuration simple et efficace [10]. Il s'agit de faire circuler dans un tube fin de tungstène de l'hydrogène moléculaire, que l'on dissocie en chauffant le tube (Figure III. 1c). Suivant la température de celui-ci, on peut atteindre une dissociation totale de l'hydrogène moléculaire avec des flux atomiques importants. Le faisceau atomique généré est très directif, si les conditions utilisées et les dimensions du tube permettent un écoulement moléculaire du gaz dans celui-ci. Notre source d'hydrogène atomique sera du type Bertel. Avant de décrire ses propriétés dans la partie II.D., nous allons détailler sa conception et ses paramètres de fonctionnement.

III.C. – CONCEPTION ET CHOIX TECHNOLOGIQUES

III.C.1. – Principe

Notre source, représentée sur la *Figure III. 2*, a été conçue à partir de plans réalisés au Laboratoire Francis Perrin du CEA/Saclay. Elle consiste en un réservoir d'hydrogène moléculaire relié à une tête de dissociation. Cette tête est composée d'un tube de tungstène chauffé par bombardement électronique, le chauffage radiatif apporté par un filament étant trop peu efficace et le chauffage résistif du tube nécessitant un courant trop important de l'ordre de la centaine d'ampères [7, 8].

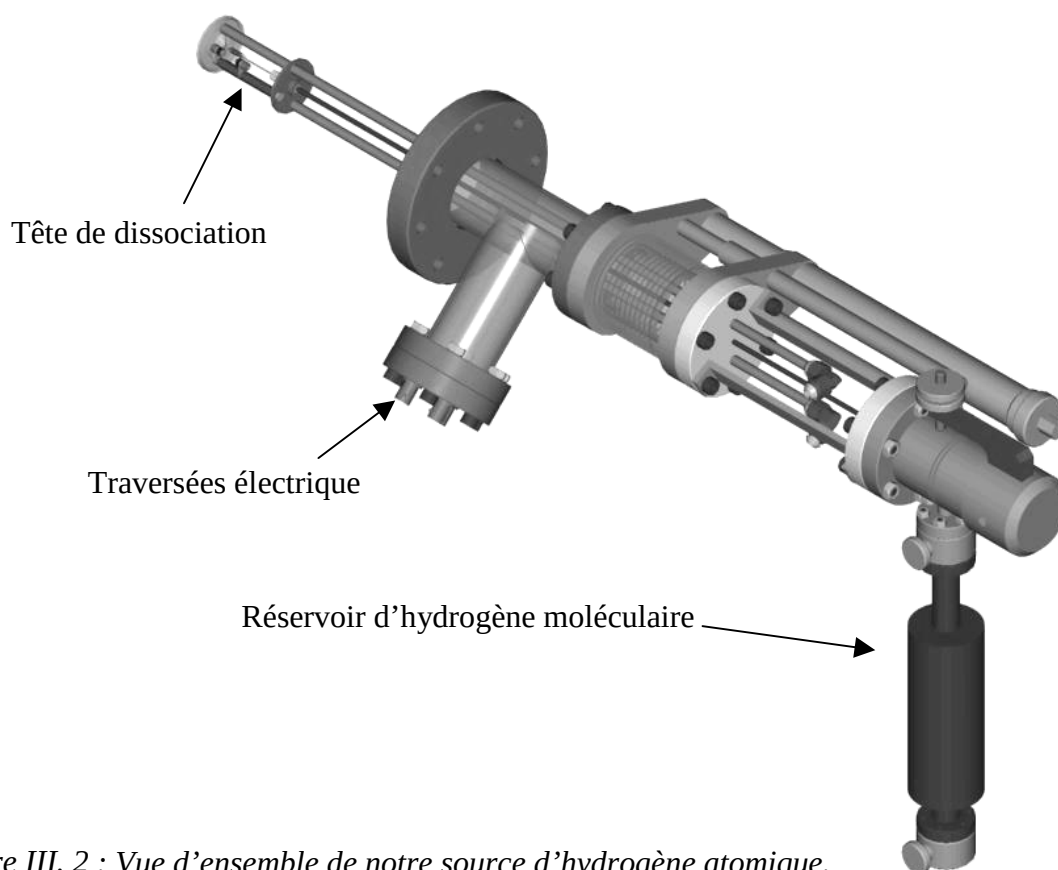


Figure III. 2 : Vue d'ensemble de notre source d'hydrogène atomique.

Le bombardement électronique est réalisé en appliquant une différence de potentiel élevée entre le tube de tungstène et un filament dans lequel on fait passer un courant. Les électrons naturellement émis par le filament sont accélérés en direction du tube auquel ils transfèrent de l'énergie lorsqu'ils entrent en collision avec celui-ci.

III.C.2. – Réalisation de la tête de dissociation de la source (*Figure III. 3*)

Le tube de tungstène, d'un diamètre interne de 0,6 mm , épais de 0,5 mm et long de 50 mm, est relié au tube d'acier inoxydable (inox) amenant l'hydrogène moléculaire (diamètre interne de 3 mm) par un tube fileté en alumine (Al_2O_3).

Cette pièce isolante a pour fonction d'isoler électriquement le tube du reste de la source afin de pouvoir y appliquer la haute tension attirant les électrons émis par le filament. Un épaulement intérieur d'un diamètre de 1 mm et épais de 2 mm évite toute mise en contact entre le tube en inox et le tube de tungstène. Cette céramique assure aussi l'étanchéité entre les deux tubes : la pression d'entrée étant de l'ordre de 10^{-2} mbar, le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre du centimètre.

Toutefois pour maintenir parfaitement le tube de tungstène dans son support en alumine nous avons rajouté un fourreau en feuille de tungstène de 25 μm d'épaisseur.

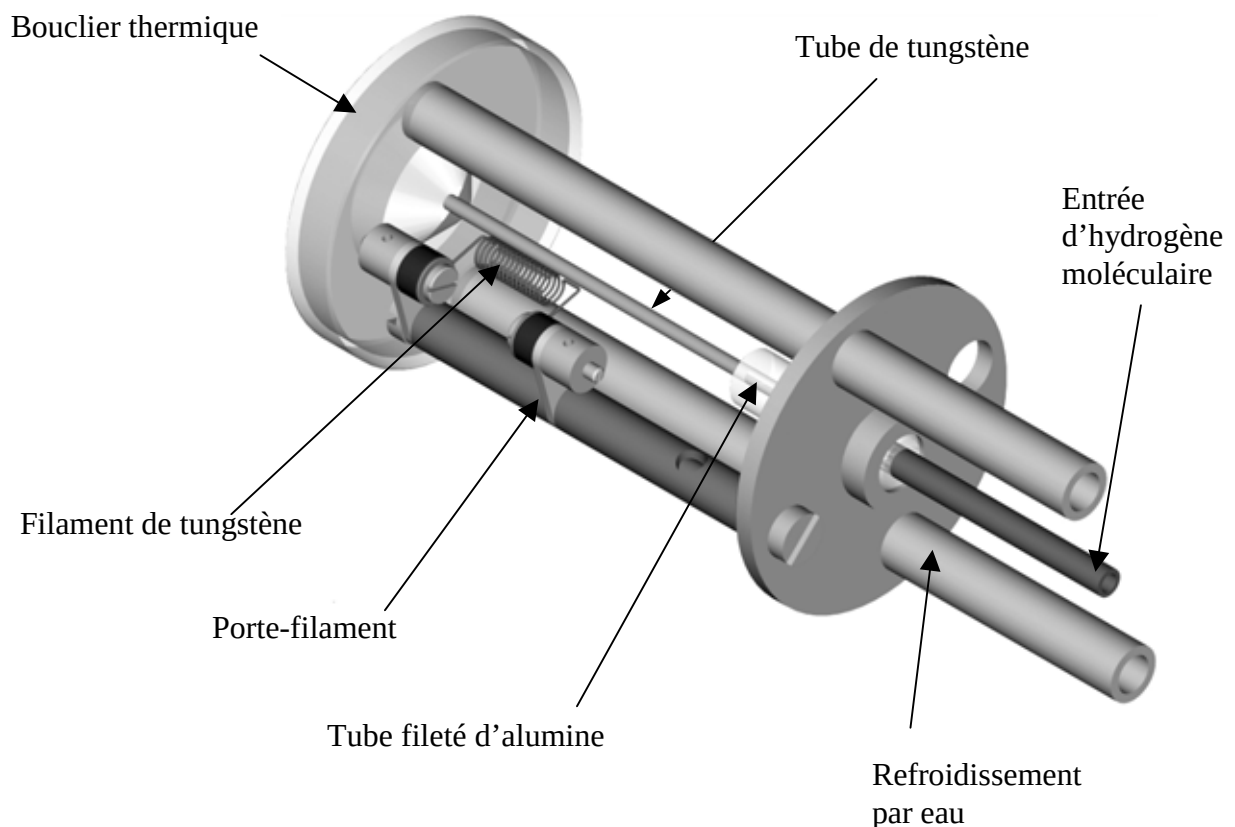


Figure III. 3 : Détails de la tête de dissociation.

Pour générer les électrons bombardant le tube nous utilisons un filament de tungstène réalisé au laboratoire. Il consiste en un fil de tungstène pur de 0,2 mm d'épaisseur mis en forme sur une vis en inox de 3 mm. Une demi douzaine de boucles sont ainsi réalisées, mais guère plus, au risque de voir le filament se déformer lors du chauffage ou de son refroidissement et d'entrer en court circuit avec le tube porté à haute tension.

Nous avons essayé des filaments en tungstène thorié possédant un potentiel d'extraction des électrons plus faible afin de diminuer la puissance appliquée au filament et donc la quantité de tungstène évaporé. Mais dans nos gammes de pression (10^{-7} - 10^{-9} mbar), la durée de vie de ces filaments est trop faible (quelques dizaines d'heures), le thorium s'évaporant trop rapidement du filament. On se retrouve alors avec un filament ayant des propriétés similaires à celles du tungstène pur.

Le filament est maintenu par un porte-filament en inox assurant le maintien de celui-ci à distance fixe du tube. L'ensemble est isolé du corps de la source par des pièces en alumine.

Le premier porte-filament réalisé (non présenté) imposait la distance entre le filament et le tube de tungstène. Afin d'augmenter l'efficacité du bombardement électronique, nous avons conçu un deuxième porte-filament en inox présenté sur la *Figure III. 4*. Il permet d'approcher le fil de tungstène au plus près du capillaire (1mm), tout en évitant des claquages intempestifs, grâce au réglage fin de sa position. A cet effet, le filament est plaqué sur une surface conductrice plane avec des rondelles en inox.

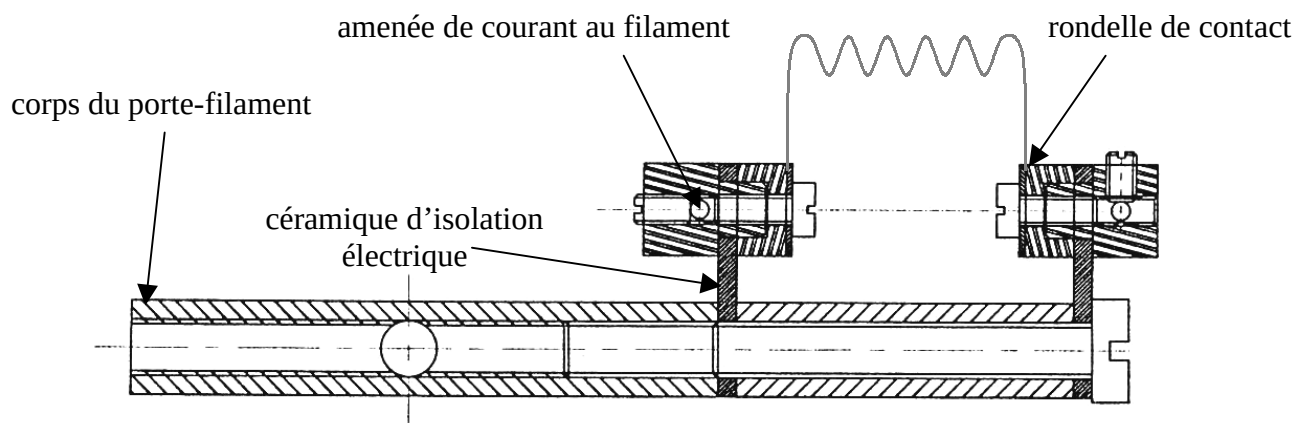


Figure III. 4 : deuxième génération de porte filament en inox.

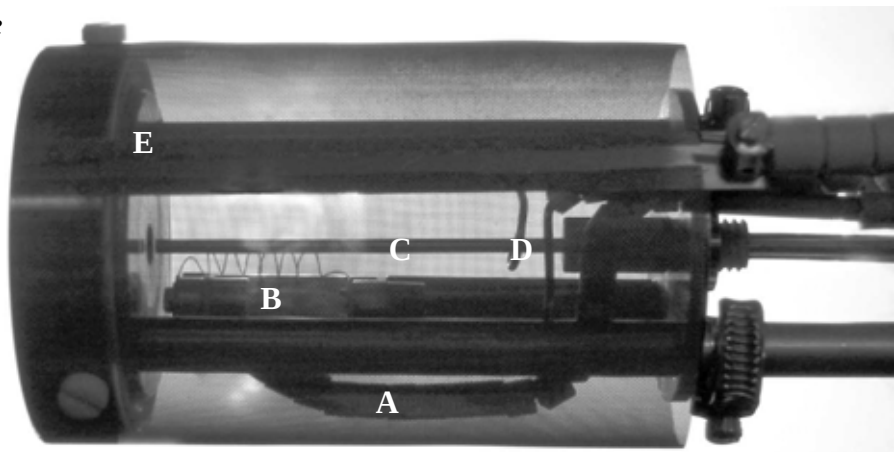
Les connections électriques sont réalisées avec plusieurs matériaux. Au niveau des traversées électriques, les fils de 1 mm de diamètre sont en cuivre 19 brins isolés PTFE. Lorsque l'on s'approche de la tête de dissociation, les températures des fils vont augmenter interdisant l'utilisation du cuivre dont la température de fusion est trop faible ($T_f = 1356 \text{ K}$). Pour cette raison, le courant est amené au porte-filament par des fils en inox de 1 mm de diamètre.

Pour apporter la haute tension et extraire le courant électronique capté par le tube de tungstène, l'inox n'est plus un bon candidat puisque sa température de fusion ($T_f = 1700 \text{ K}$) est inférieure à celle du capillaire chauffé ($T > 2000 \text{ K}$). Le molybdène ayant une température de fusion de 2890 K , une conductivité thermique inférieure à celle du tungstène ($138 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au lieu de $173 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), tout en étant beaucoup plus malléable (dureté Vickers deux fois moins grande), nous utilisons un fil de ce matériau de 1 mm de diamètre pour amener la haute tension. Afin de réaliser un contact électrique satisfaisant, le fil de molybdène est mis en forme d'hameçon et refermé à la base du tube de tungstène là où la température est la moins haute.

Le contact électrique entre les fils de cuivre et les fils de la tête de dissociation est assuré par des tubes d'inox de diamètre intérieur 1,1 mm dans lesquels sont sertis les conducteurs. Bien entendu, pour éviter tous risques de claquage et de court-circuit les fils d'inox et de molybdène sont isolés avec des perles en alumine.

Enfin, lorsque la source fonctionne, la quantité de chaleur dégagée par le filament et le tube ($T > 2000 \text{ K}$) est relativement importante. Afin d'évacuer cette énergie, la tête de dissociation, réalisée en inox, est creuse pour permettre un refroidissement par eau. Le bouclier thermique, en face avant de la source, protège des radiations la surface exposée au flux d'hydrogène atomique (*Figure III. 5*).

Figure III. 5 : Photographie de la source d'hydrogène atomique. (A) : amenée de courant au filament, (B) : porte-filament et filament, (C) : tube de tungstène, (D) : amenée de tension au tube, (E) : refroidissement.



III.C.3. – Alimentation de la source en hydrogène moléculaire

Les caractéristiques importantes de la source d'hydrogène atomique, telles que son efficacité de dissociation ou bien la divergence de son faisceau dépendent en partie de la pression de remplissage du capillaire.

Afin de rester dans des conditions d'écoulement moléculaire (libre parcours moyen $>$ diamètre du tube), nous utilisons des pressions de remplissage comprises entre 10^{-2} mbar et 10^{-1} mbar, c'est à dire des pressions relativement faibles. Il est donc primordial de déterminer la meilleure technique pour alimenter notre source.

Pour cela, nous devons calculer le débit de particules à travers le capillaire lorsqu'il est en contact avec un réservoir à une pression donnée. La différence de pression entre l'amont (10^{-2} mbar - 10^{-1} mbar) et l'aval (10^{-9} mbar) du tube étant élevée, le débit de gaz dQ/dt ne dépend que de la pression en amont du capillaire P_r et de la conductance de celui-ci C_{tube} , soit :

$$\frac{dQ}{dt} = P_r C_{\text{tube}} \quad (\text{III. 1})$$

La conductance du tube C_{tube} , en écoulement moléculaire, est décrit par la formule de Knudsen [11] :

$$C_{\text{tube}} = \frac{\pi R^4}{8 L} \frac{\bar{p}}{\eta} + Z \frac{2\pi R^3}{3 L} \bar{c} \quad (\text{III. 2})$$

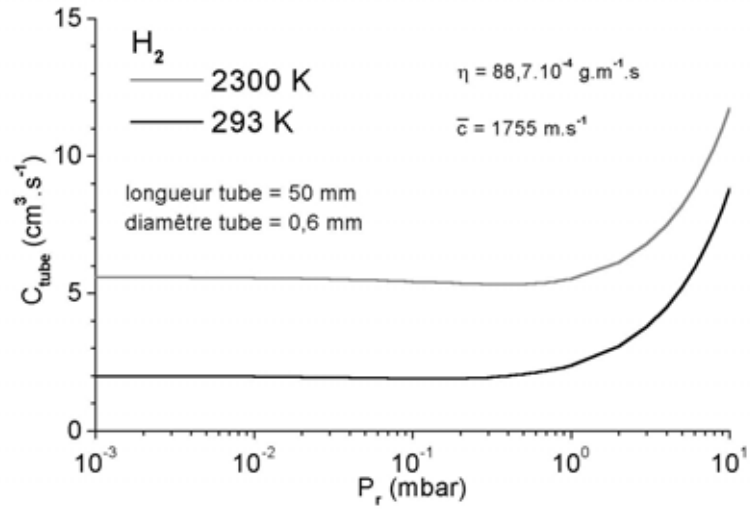
avec

$$Z = \frac{1+2y}{1+2,47y} \quad \text{et} \quad y = \sqrt{\frac{8}{\pi}} R \frac{\bar{p}}{\eta \bar{c}} \quad (\text{III. 3})$$

où $R=0,3$ mm est le rayon interne du capillaire, $L=50$ mm sa longueur, $\bar{p}$ la pression moyenne dans le capillaire, $\bar{c} = \sqrt{8kT/\pi m}$ la vitesse thermique moyenne des molécules et η la viscosité du gaz.

La conductance varie peu dans notre gamme de pression (10^{-3} mbar – 10^0 mbar) que la source soit éteinte ou en fonctionnement (Figure III. 6).

Figure III. 6 : Conductance du tube à 293K et à 2300K, dans l'hypothèse d'un tube de température uniforme, pour différentes pressions de remplissage d'hydrogène moléculaire.



Dans le cas de la molécule de deutérium avec le tube à la température ambiante, la vitesse moyenne du gaz est $\bar{c} = 1241 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et sa viscosité $\eta = 122,7 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}$. En supposant que $\bar{p} \approx P_r$, la conductance de tube à 293K est alors $C_{\text{tube}} = 1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour D_2 , ce qui pour une pression de remplissage de $P_r = 10^{-3}$ mbar va induire un débit $dQ/dt = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mbar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Nous devons donc choisir pour alimenter la source, une technique qui permette un débit minimal de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (0,09 sccm). Les plus petits débitmètres actuels ne pouvant fonctionner en dessous de 0,5 sccm, il faut trouver une autre solution pour contrôler de tel flux.

L'utilisation d'une vanne microfuite en amont d'un volume mort, couplée à une mesure de pression à l'entrée du tube (Pirani Thermovac TTR90 de Leybold) nous a semblé être la meilleure solution afin de pouvoir régler finement la pression de remplissage du tube (Figure III. 7). En surdimensionnant la contenance du volume mort (équivalente à 300 journées de 10h d'expérience en continue à $P_r = 10^{-2}$ mbar), on s'assure que le débit de gaz délivré par la vanne microfuite est constant à l'échelle d'une expérimentation (de l'ordre de l'heure).

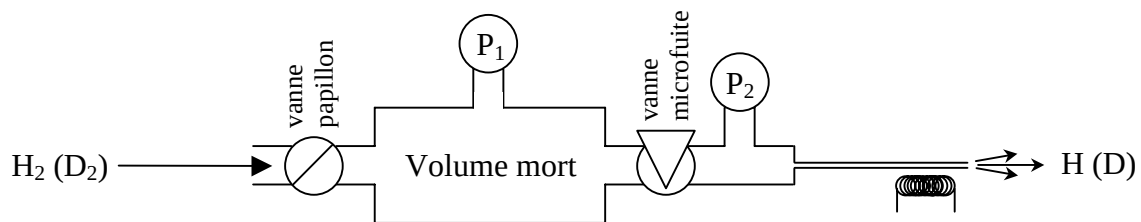


Figure III. 7 : alimentation en gaz de la source d'hydrogène atomique.

III.C.4. – Paramètres de fonctionnement

Avant de caractériser les performances de notre source d'hydrogène atomique nous allons spécifier les paramètres nécessaires à son bon fonctionnement.

Tout d'abord, pour attirer les électrons qui sont émis par le filament, nous appliquons une tension de 2 kV sur le tube. Nous faisons alors passer dans le filament une quarantaine de watts (4,2 A - 10 V) qui génèrent un courant dans le tube de plusieurs dizaines de milliampères. En augmentant le courant dans le filament, on accroît celui parcourant le tube. Cette quantité d'électrons parcourant la masse du tube à une tension donnée fixe la température de celui-ci.

Lorsqu'un flux d'hydrogène moléculaire traverse le tube, la dissociation du gaz a lieu en absorbant une partie de l'énergie thermique du tube. Cependant, la variation de température du tube induite par la dissociation des molécules est négligeable dans notre gamme de pression comme nous avons pu le constater expérimentalement, aux incertitudes de mesures près.

Nous avons calibré notre système grâce à un pyromètre optique à disparition de filament, fonctionnant à $\lambda_{\text{pyro}}=650$ nm, en mesurant la température à l'extrémité du tube (sur les dix derniers millimètres) en fonction du courant extrait du tube.

Notre pyromètre est lui même calibré sur un corps noir. Le tube de tungstène étant un corps gris, nous devons appliquer la correction suivante pour avoir accès à sa température réelle (formule dérivée de la loi de Planck) :

$$\frac{1}{T_{\text{corps gris}}} = \frac{1}{T_{\text{corps noir}}} + \frac{k_B \lambda_{\text{pyro}}}{hc} \ln(\epsilon \tau) \quad (\text{III. 4})$$

avec k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, ϵ l'émissivité du tungstène et τ la transmission du hublot à travers lequel on effectue la mesure.

A cette longueur d'onde, l'émissivité du tungstène est de $\varepsilon(650 \text{ nm}) \approx 0,44$ [12, 13] et il est raisonnable de la considérer constante sur notre plage de température. La transmission du hublot en verre est évaluée à $\tau=0,93$. Le résultat de nos mesures est reporté sur la *Figure III. 8*.

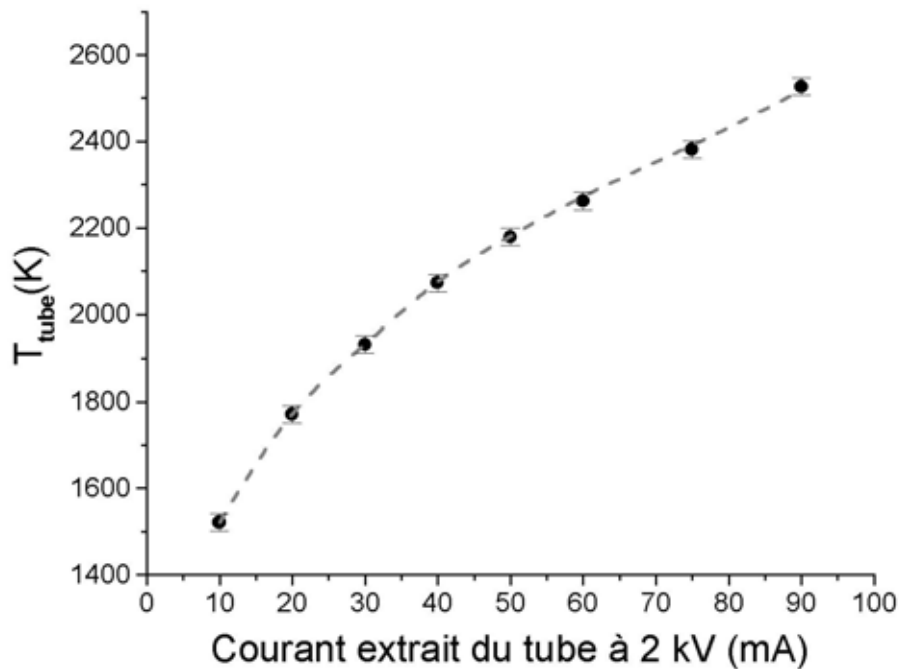


Figure III. 8 : Température du capillaire de tungstène en fonction du courant débité à 2kV. La ligne pointillée est un guide pour les yeux.

La limite d'utilisation de notre source est atteinte lorsque l'on arrive au couple 2 kV – 90 mA (environ 2530K). A cette température, le bombardement électronique semble saturé puisqu'en augmentant le courant de filament ou la haute tension sur le tube nous n'arrivons pas à avoir un courant dans le tube qui se stabilise au delà de 90 mA. De plus, on remarque que la source dégaze grandement, signe que certains matériaux constituant la source se dégradent. En particulier, la céramique de maintien du tube commence à rougeoier fortement, et la connexion électrique du tube en molybdène est à blanc sur plusieurs millimètres.

La conception simple et économique de notre source montre ses limites et l'emploi d'autres matériaux peut être envisagé (MACOR pour le maintien du tube). Toutefois, on verra par la suite que l'utilisation de la source à 2 kV – 90mA – 2530K est parfaitement suffisante pour obtenir de bonnes performances.

III.D. – PERTURBATIONS ELECTRONIQUES GENEREES PAR LA SOURCE

Lors des premières utilisations simultanées de la source d'hydrogène atomique et du dispositif REMPI nous avons remarqué de très fortes perturbations sur le détecteur. Nous en avons déterminé l'origine, en faisant varier les tensions positives des électrodes accélératrices : il s'agit d'impacts électroniques sur les galettes de microcanaux du détecteur REMPI. Plus les tensions appliquées aux électrodes sont importantes, plus les perturbations sur le détecteur sont fortes. Malheureusement, même avec des tensions accélératrices très faibles, les impacts sur les galettes de microcanaux sont loin d'être négligeables, empêchant la détection des particules étudiées (*Figure III. 9*).

En particulier, on observe que le signal parasite des photons UV est très fortement diminué, signe que la différence moyenne de temps entre deux impacts électroniques est du même ordre de grandeur que le temps mort du détecteur, diminuant ainsi son efficacité.

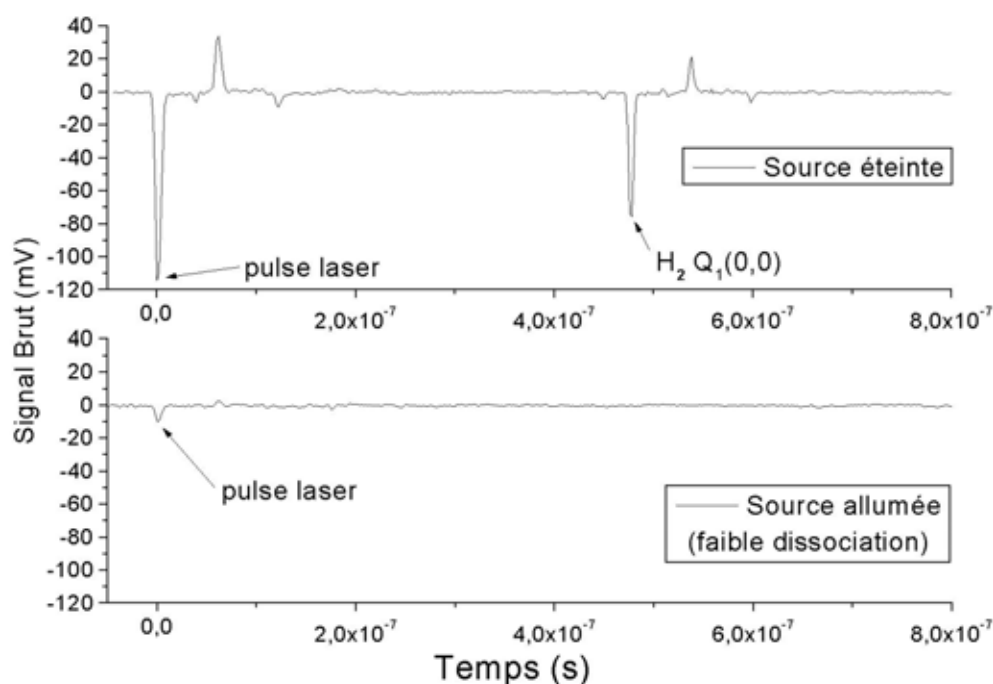


Figure III. 9 : Signal REMPI résonnant sur $Q_1(0,0)$ de H_2 avec et sans fonctionnement de la source d'hydrogène atomique.

Enfin, nous avons observé que ces électrons étaient émis majoritairement par le tube. En effet lorsque le filament est seul en fonctionnement, nous observons peu de perturbations (*Figure III. 10*). Cette émission secondaire du tube permet de comprendre pourquoi l'on observe beaucoup d'électrons dans l'axe de la source, malgré le bouclier thermique qui masque le filament.

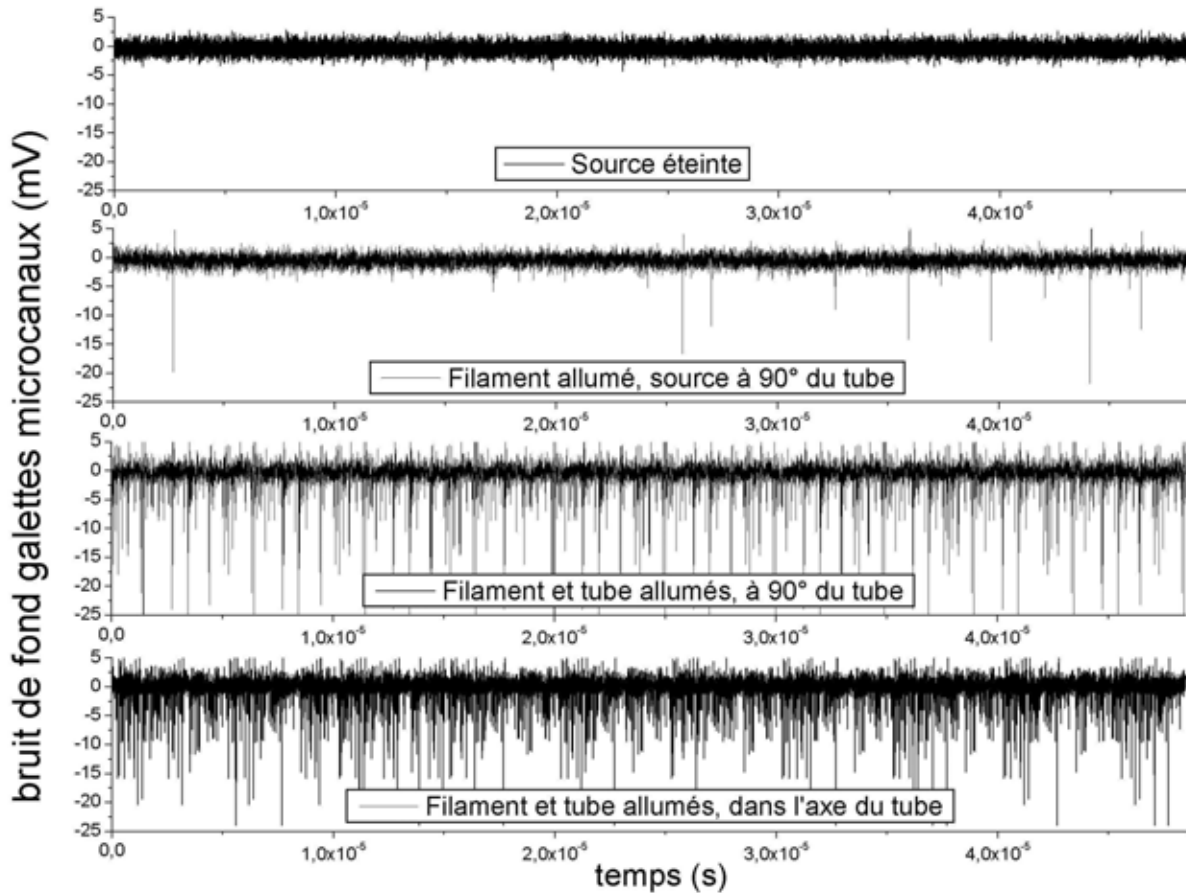


Figure III. 10 : Signaux parasites suivant les éléments de la source en fonctionnement et l'emplacement du détecteur REMPI.

Afin d'éviter toute détérioration de notre signal REMPI, nous avons dans un premier temps choisi d'installer un capot en acier inoxydable sur le corps du détecteur. Une diminution significative des parasites électroniques a été observée, mais les perturbations résiduelles étant encore beaucoup trop importantes, il a été nécessaire de concevoir un autre dispositif pour filtrer les électrons émis par la tête de dissociation de la source.

Nous avons donc fait réaliser au laboratoire un bouclier électronique qui puisse s'adapter à la source d'hydrogène atomique (Figure III. 11). Il est composé d'une grille cylindrique en inox reliée à l'une de ses extrémités par une bague en inox percée afin de laisser passer le faisceau de la source d'hydrogène atomique. Ce bouclier est isolé électriquement du corps de la source par une bague en MACOR. Entre la bague en inox et celle en MACOR, on intercale une grille en nickel de transmission égale à 90% afin de filtrer les électrons émis par le tube, dans son axe et de laisser passer les atomes d'hydrogène.

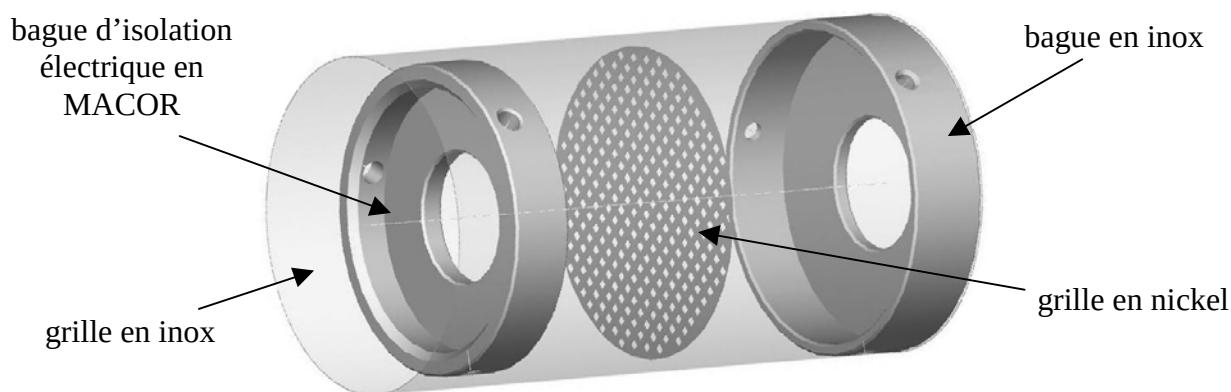


Figure III. 11 : Constitution du bouclier électronique de la source d'hydrogène atomique. Le potentiel est appliqué sur la bague en inox et les grilles en inox et en nickel. Trois vis en MACOR permettent de serrer l'ensemble sur le bouclier thermique de la source.

Dans un premier temps, nous avons laissé le bouclier en potentiel flottant afin de laisser les grilles se charger négativement par les électrons parasites jusqu'à ce qu'elles les repoussent. Puis afin d'améliorer la méthode, nous avons connecté le bouclier à une alimentation haute tension (FUG MCA750-3000). En appliquant sur le bouclier un potentiel supérieur en valeur absolue mais opposé en signe, à celui présent sur le tube de la source, on peut filtrer quasi - parfaitement les électrons parasites qui perturbaient le détecteur REMPI (Figure III. 12). Typiquement, lorsque la source fonctionnera à 2300K (55mA ;2kV), on appliquera $-2,5\text{kV}$ sur le bouclier électronique.

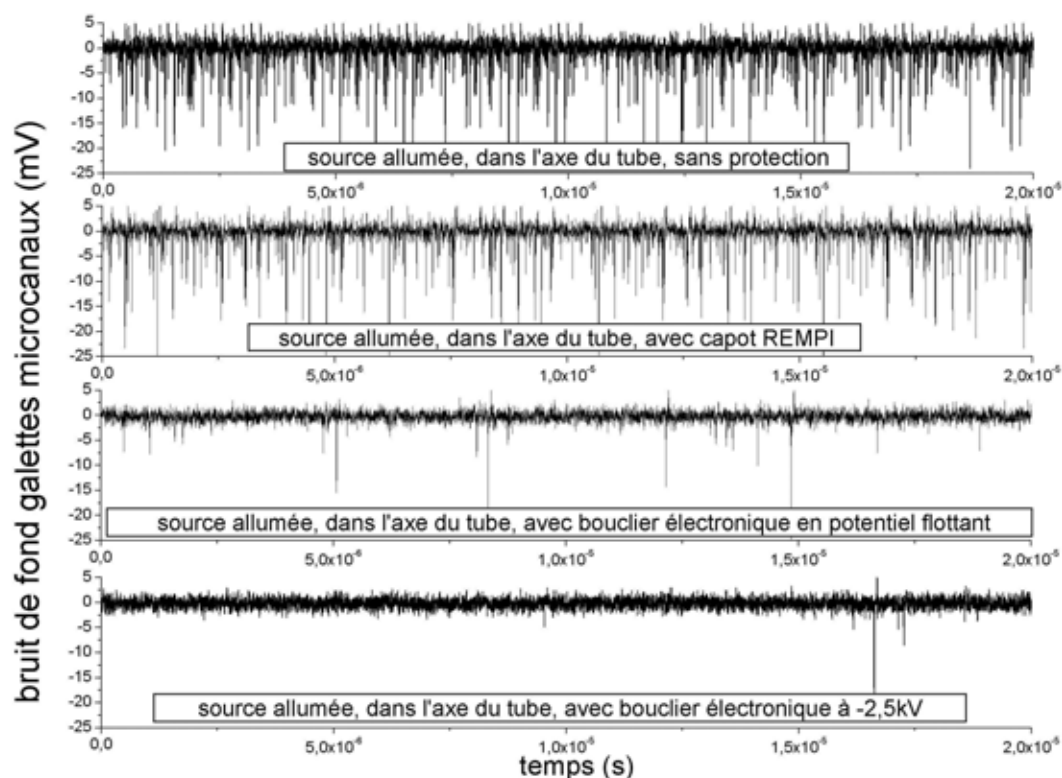


Figure III. 12 : Diminution de parasites électroniques grâce à l'ajout d'un capot en inox sur le détecteur REMPI puis avec l'utilisation du bouclier électronique.

III.E. – CARACTERISATION DE LA SOURCE D'HYDROGENE ATOMIQUE

Avant d'étudier l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium, il est important de déterminer les caractéristiques d'émission de notre source. Quelques études de ce type ont déjà été menées : Van Zyl et Gealy [9] ont été parmi les premiers à mesurer la divergence angulaire et le degré de dissociation d'une source d'hydrogène atomique thermique. Eibl *et al.* [14] ont pour leur part fait des mesures plus précises sur une source de type Bertel et modélisé leurs résultats en considérant l'équilibre thermodynamique pour le processus de dissociation, et en effectuant des simulations de Monte-Carlo pour décrire la distribution angulaire des particules émergent du tube. Mais ce sont surtout les travaux de Tschersich *et al.* [15, 16] qui ont été les plus marquants quant aux mesures et aux modélisations du degré de dissociation et de la distribution angulaire d'une source de type Bertel.

Dans cette partie, nous alternerons mesures expérimentales des propriétés de notre source et outils théoriques pour la bonne description de celles-ci, inspirés par ceux de Tschersich. Nous déterminerons en particulier la divergence et le degré de dissociation du faisceau et conclurons par l'évaluation de la densité de flux d'hydrogène atomique arrivant sur les échantillons, nécessaire pour la suite de notre étude.

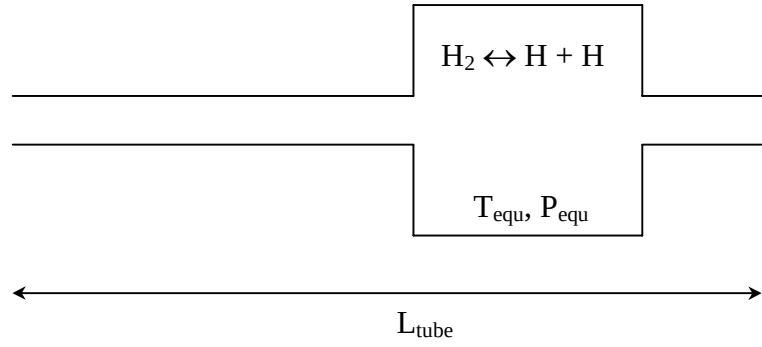
III.E.1. – Dissociation

III.E.1.a. – Modélisation du degré de dissociation

Les observations effectuées au pyromètre optique de la température du tube nous ont montré que celle-ci était constante (aux incertitudes de mesures prêt) sur les deux derniers centimètres du capillaire, alors qu'un gradient de température de quelques centaines de degrés existe jusqu'à sa base.

Nous allons donc considérer le modèle suivant pour représenter notre dispositif de dissociation de l'hydrogène moléculaire (*Figure III. 13*): Le capillaire de longueur L comporte une chambre virtuelle proche de l'orifice où la température est constante et égale à celle mesurée à l'extrémité du tube T_{equ} . Dans cette enceinte, le gaz à dissocier est à l'équilibre thermodynamique avec les parois de la chambre, à une pression P_{equ} .

Figure III. 13 : Modèle de la dissociation de l'hydrogène atomique à l'équilibre thermodynamique.



Dans la chambre virtuelle chaude, la réaction de dissociation de l'hydrogène suivante se déroule :



C'est un équilibre défini par une constante K_p et qui s'exprime en fonction des pressions partielles de l'espèce moléculaire P_{H_2} et de l'espèce atomique P_{H} [17] :

$$K_p \equiv \frac{P_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_0} \quad (\text{III. 6})$$

avec $P_0 = 1$ bar par définition.

Cette constante d'équilibre évolue en fonction de la température d'équilibre, et peut être calculée à partir de la thermodynamique. Dans notre gamme de température, K_p peut-être approchée par les équations suivantes [18] :

$$\log(K_p^{\text{H}_2}) = 6,293 - \frac{23733 \text{ K}}{T(\text{K})} \quad \log(K_p^{\text{D}_2}) = 6,352 - \frac{23999 \text{ K}}{T(\text{K})} \quad (\text{III. 7})$$

Pour quantifier l'efficacité de la dissociation de l'hydrogène moléculaire par notre capillaire chaud on s'intéresse au degré de dissociation. Le degré de dissociation à l'équilibre thermodynamique dans la chambre virtuelle s'exprime en fonction de la densité de l'espèce atomique n_{H} et de l'espèce moléculaire n_{H_2} :

$$\alpha = \frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}} + 2n_{\text{H}_2}} \quad (\text{III. 8})$$

Si on considère l'hydrogène comme un gaz parfait ($PV = nRT$), dans la chambre virtuelle, V et T sont constants et on a $P \propto n$. On peut donc exprimer le degré de dissociation α en fonction des pressions partielles des espèces, et inversement exprimer les pressions partielles en fonction du degré de dissociation :

$$P_{H_2} = P_{\text{equ}} \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad P_H = P_{\text{equ}} \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad (\text{III. 9})$$

avec $P_{\text{equ}} = P_H + P_{H_2}$.

En injectant l'expression des pressions partielles (III.9) dans la définition de la constante d'équilibre (III.6), on arrive à exprimer le degré de dissociation uniquement en fonction de la température et de la pression de la chambre virtuelle à l'équilibre thermodynamique :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p(T)}{4 \frac{P_{\text{equ}}}{P_0} + K_p(T)}} \quad (\text{III. 10})$$

En traçant le degré de dissociation en fonction de la température pour différentes pressions d'équilibre (*Figure III. 14*), on voit d'après ce modèle, que la dissociation de l'hydrogène moléculaire est très sensible à la température du tube (une augmentation de 15% de cette température permet de passer de 20% à 80% de dissociation) mais relativement peu à la pression d'équilibre du tube (une augmentation de deux ordres de grandeur de la pression ne nécessite qu'une augmentation de 20% de la température du tube pour conserver une dissociation de 50%).

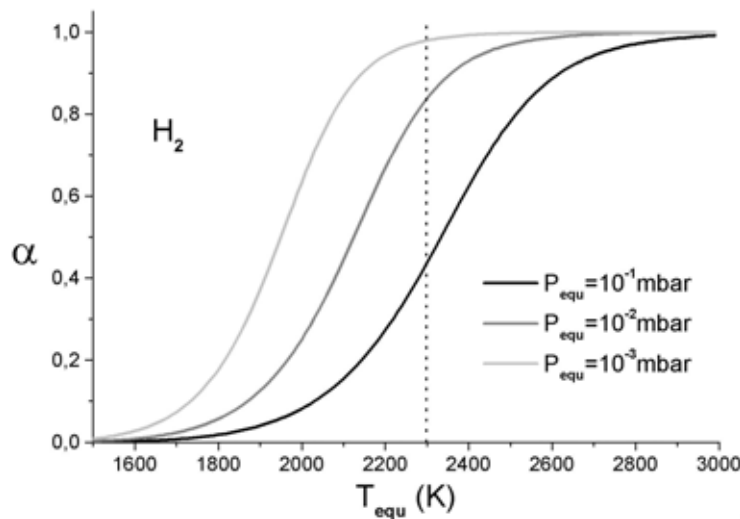


Figure III. 14 : Degré de dissociation calculé à partir de l'équation (III.10) pour différentes pressions d'équilibre de la chambre virtuelle.

En supposant que la pression d'équilibre dans le tube est à un ordre de grandeur près équivalent à sa pression de remplissage, notre source d'hydrogène atomique est susceptible de dissocier à près de 90% l'hydrogène moléculaire si elle est alimentée par 10^{-2} - 10^{-1} mbar de gaz, en fonctionnant à 2500K.

Pour l'étude expérimentale du degré de dissociation de la source, nous mesurons la quantité des espèces en présence avec le spectromètre de masse quadripolaire. Il faut rappeler que le QMS fonctionne dans une zone intermédiaire à une sensibilité de flux et à une sensibilité à la densité de particules. Par conséquent, nous n'appliquerons pas de correction au signal délivré par le QMS pour les espèces issues de la source chaude comme cela aurait été nécessaire si notre instrument avait été purement sensible à la densité (correction en $T^{-1/2}$) ou au flux (correction en $T^{+1/2}$) [19].

III.E.1.b. – Première détermination expérimentale du degré de dissociation

Dans un premier temps, pour mesurer le degré de dissociation de la source d'hydrogène atomique, nous avons choisi de placer le QMS au plus près du tube, afin d'intégrer une grande partie des atomes et molécules d'hydrogène du faisceau dans la mesure. Pour cela, nous avons rétracté la source au maximum afin de pouvoir placer le quadripôle de masse à seulement quelques centimètres du tube (*Figure III. 15*).

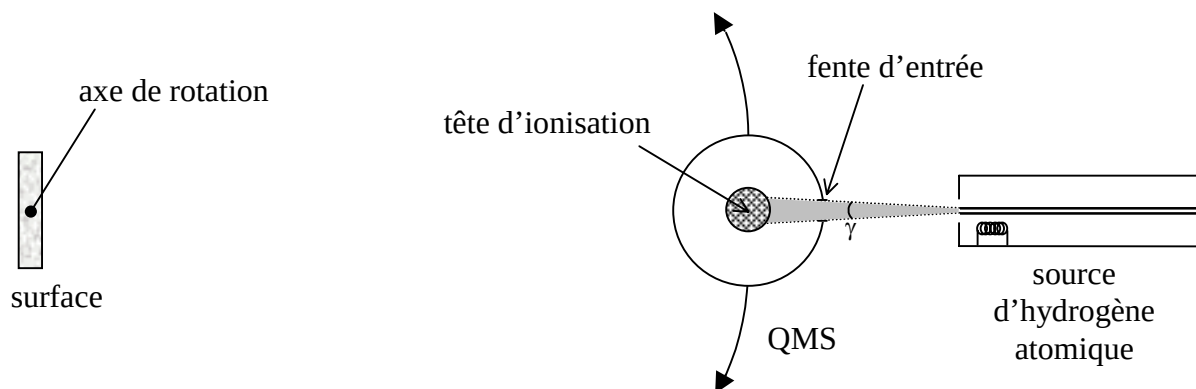


Figure III. 15 : Configuration expérimentale pour déterminer le degré de dissociation globale de la source d'hydrogène atomique. L'axe de rotation du QMS est dans le plan de la surface. La partie du faisceau émis par la source qui est intégrée dans la mesure est définie par l'angle γ , lui même défini par la fente d'entrée du QMS et sa distance au tube.

En tenant compte des dimensions des différents éléments du dispositif, nous avons déterminé que cette configuration d'expérience permettait de détecter en direct le faisceau d'hydrogène intégré sur un angle ouvert γ d'environ 12° (*Figure III. 16*).

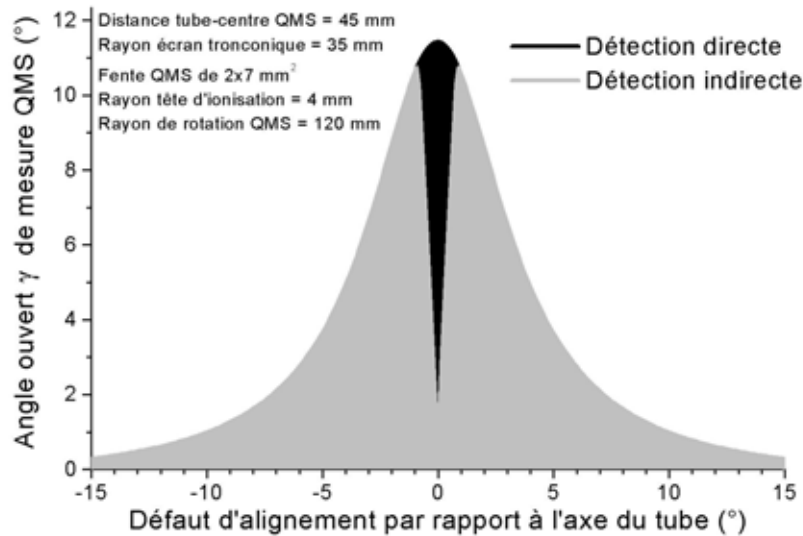


Figure III. 16 : Angle ouvert de faisceau entrant dans l'écran tronconique du quadripôle. La détection indirecte correspond aux particules qui entrent dans l'écran tronconique sans rencontrer directement la tête d'ionisation du QMS.

Toutefois, cette modélisation laisse apparaître une contrainte expérimentale forte. Comme le QMS est très proche de la source et que son centre de rotation est opposé au tube, un mauvais alignement de la fente d'entrée du quadripôle par rapport à l'axe du tube, fait chuter dramatiquement la quantité de faisceau entrant par les fentes du QMS. Ainsi, le nombre de particules passant directement dans la tête de dissociation est nul pour un défaut d'alignement de 2° , et le nombre de particules entrant dans l'écran tronconique tend vers zéro quand le défaut d'alignement atteint 15° . Une mesure de la variation de signal détecté en fonction du défaut d'alignement du QMS (Figure III. 17) met en évidence ce problème, et cela en bon accord avec la prédiction du modèle géométrique de notre dispositif.

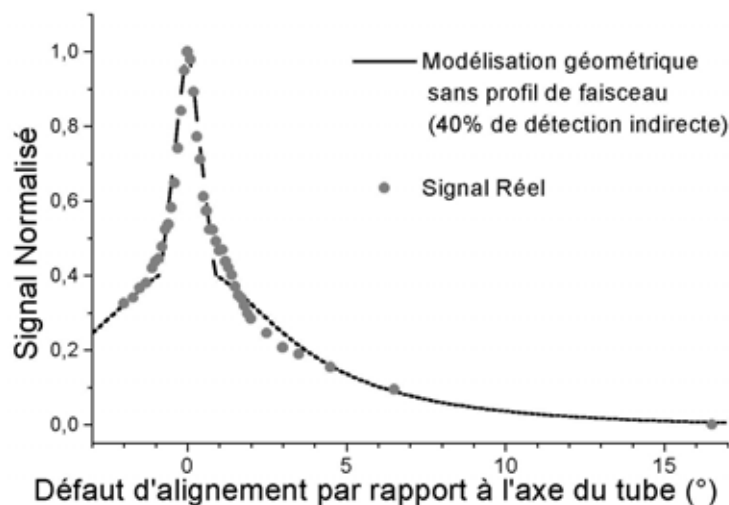


Figure III. 17 : Simulation et mesure de la chute de signal due à un mauvais alignement du QMS par rapport à l'axe du tube de la source d'hydrogène atomique.

Dans la suite de nos expériences nous serons donc très attentifs à l'alignement du quadripôle en déterminant avant toute prise de mesures, la position du QMS relative à la source qui nous donne un signal d'intensité optimale.

Dans un premier temps nous avons décidé de mesurer le degré de dissociation en comparant la quantité d'hydrogène moléculaire délivrée par la source froide avec la quantité d'hydrogène atomique générée par la source chaude. Malheureusement il est très vite apparu que l'efficacité de détection de notre QMS pour l'espèce atomique semblait bien inférieure à celle de l'espèce moléculaire : en chauffant le tube de la source à 2300K, alors que nous observions une chute de l'hydrogène moléculaire de l'ordre de 50%, le signal d'hydrogène atomique n'augmentait que de quelques pour-cent.

A partir de cette observation, nous avons préféré évaluer le degré de dissociation à partir de cette chute d'hydrogène moléculaire ou, pour être plus précis, à partir de la remontée de signal de H_2 lorsque l'on éteint la source.

En effet, lorsque l'on chauffe le tube de la source, la conductance du tube varie, et donc la quantité d'hydrogène moléculaire traversant le tube aussi, et ce d'autant plus que la variation de température est importante. Si on veut pouvoir minimiser cet effet, on peut mesurer tout d'abord la quantité de H_2 émise par la source à chaud, puis arrêter le chauffage du tube (en coupant la haute tension d'extraction) et attendre quelques dizaines de secondes que la température du tube soit inférieure à la température minimale de dissociation (environ 1400K). Ainsi la variation de conductance est faible et l'on peut aisément déterminer le degré de dissociation de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{P_{H_2}^{\text{Tube froid}} - P_{H_2}^{\text{Tube chaud}}}{P_{H_2}^{\text{Tube froid}}} \quad (\text{III. 11})$$

Enfin, il faut bien entendu prendre en compte la pression résiduelle d'hydrogène inhérente à notre expérience. La première observation est qu'il est absolument nécessaire de travailler en pompage cryogénique avec cryopiégeage argon, le pompage turbomoléculaire (assisté ou non de notre pompe ionique) permettant à peine de distinguer l'hydrogène moléculaire provenant de la source de celui diffus, même s'il permet d'avoir une estimation du degré de dissociation.

Les mesures de pressions résiduelles sont réalisées en plaçant le QMS à 43° de la source afin d'éviter que le faisceau n'entre dans l'écran tronconique du quadripôle. Cette position a été déterminée par la modélisation géométrique précédemment évoquée.

Le degré de dissociation globale de la source a été mesuré à deux pressions de remplissage de la source ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et $4 \cdot 10^{-2}$ mbar) pour différentes températures du tube. L'utilisation des molécules de deutérium permet de ne pas être gêné par le dégazage de la source. Cependant, nous avons été limités à une température du tube de 2320K puisqu'au dessus de cette température le dégazage de la pompe cryogénique (hélium liquide ($m=4$)) commence à masquer le signal provenant du tube de la source. Nous avons systématiquement mesuré des couples (signal dans l'axe ; pression résiduelle) afin de s'affranchir d'éventuelles variations de condition de pompage.

Dans la *Figure III. 18* sont présentés les signaux bruts que nous avons exploités pour déterminer les performances de notre source qui sont résumées sur la *Figure III. 19*. Les ajustements des points expérimentaux sont réalisés grâce aux équations (III.7) et (III.10) du modèle de dissociation à l'équilibre thermodynamique.

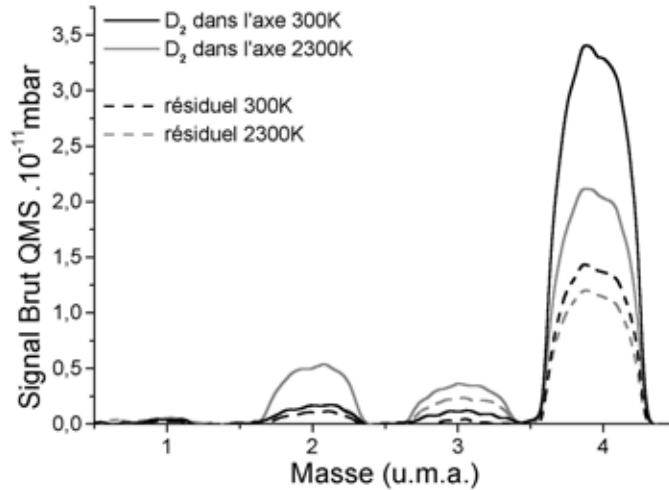


Figure III. 18 : Variation de la pression partielle en sortie de la source et de la pression résiduelle, des espèces D_2 ($m=4$), HD ($m=3$), $D(H_2)$ ($m=2$) pour deux températures du tube.

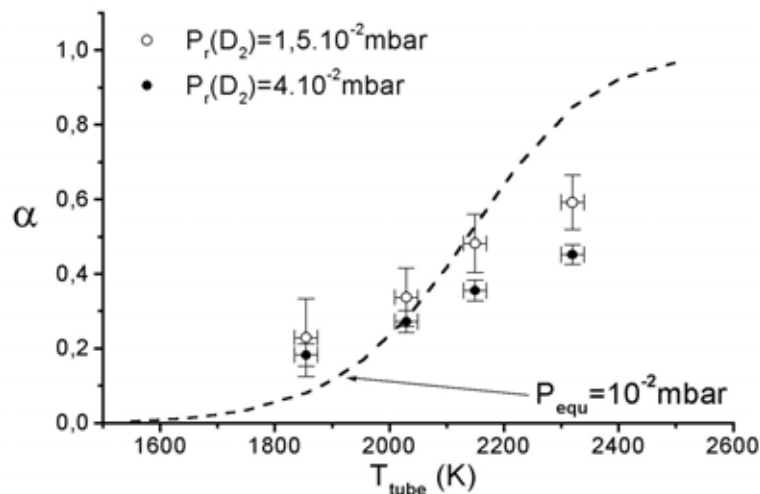


Figure III. 19 : Evolution du degré de dissociation globale de la source en fonction de la température du tube. La ligne pointillée est obtenue par le modèle de dissociation à l'équilibre.

Nous observons bien avec l'augmentation de la température du tube, une augmentation du degré de dissociation. Toutefois, la croissance obtenue est moins importante que celles suggérée par le modèle de l'équilibre thermodynamique. Pour essayer de comprendre, observons les signaux bruts que nous avons obtenus. Ces signaux montrent la présence en quantité non négligeable de molécules de HD (à la masse 3 u.m.a.) dans des proportions équivalentes à la quantité de deutérium dissocié (quelques dizaines de pour-cent). Ces molécules sont à priori créées par la recombinaison des atomes de deutérium délivrés par la source sur les parois de l'enceinte d'expérience mais aussi sur la tête d'ionisation du QMS puisque l'on observe un signal plus important dans l'axe de la source que dans le résiduel. Si nous détectons du deutérium atomique recombinaison avec des hydrogènes adsorbés dans le QMS nous devons donc aussi détecter du deutérium atomique recombinaison avec du deutérium adsorbé sur le QMS. Ces molécules de recombinaison vont augmenter le signal de D₂ mesuré lorsque le tube de la source est chaud, c'est à dire diminuer la différence de signal observé entre tube froid/tube chaud et donc nous faire sous évaluer le degré de dissociation. C'est ce que nous observons sur la *Figure III. 19* pour les températures élevées.

Afin de palier à ce problème, il est nécessaire de trouver une méthode de mesure qui permette de prendre en compte le signal parasite de recombinaison. Ce signal est dû à des réactions d'abstraction du deutérium atomique sur les surfaces métalliques couvertes de deutérium du quadripôle de masse. La quantité de molécules parasite produites étant proportionnelle au flux d'hydrogène atomique incident, le signal de recombinaison croît en même temps que la dissociation. Le meilleur moyen de s'affranchir de ce biais est d'effectuer une série de mesures en partant d'une dissociation nulle jusqu'à dissociation complète de l'hydrogène moléculaire, et de normaliser les données à la valeur de saturation de la dissociation où le signal parasite est maximum. La configuration expérimentale actuelle ne permettant pas d'extraire de données à très haute température, il faut mettre en place un nouveau dispositif. C'est le sujet du paragraphe *III.E.1.c*.

Mais auparavant, vérifions l'hypothèse que l'efficacité de détection de l'espèce atomique est moindre que celle de l'espèce moléculaire. En observant la *Figure III. 18* à la masse 2 u.m.a, on remarque un signal dans l'axe très peu présent dans le résiduel qui est la détection directe des atomes de deutérium. On peut donc calculer un pseudo - degré de dissociation déterminé à partir de cette mesure directe de l'espèce atomique que nous allons comparer avec celui que nous avons calculé à partir de la remontée de signal de l'espèce moléculaire.

Sur la *Figure III. 20* nous avons tracé le rapport entre ces deux degrés de dissociation, et l'on peut observer qu'il est, aux incertitudes de mesures près, constant quelque soit la température ou la pression de mesure. Nous pouvons ainsi évaluer que l'efficacité de détection de l'espèce atomique par rapport à celle de l'espèce moléculaire n'est que d'environ 18% pour notre détecteur.

Ce pseudo-degré de dissociation est lui aussi sous évalué, puisqu'une partie du deutérium atomique généré se recombine dans le QMS et n'est donc pas détecté comme tel.

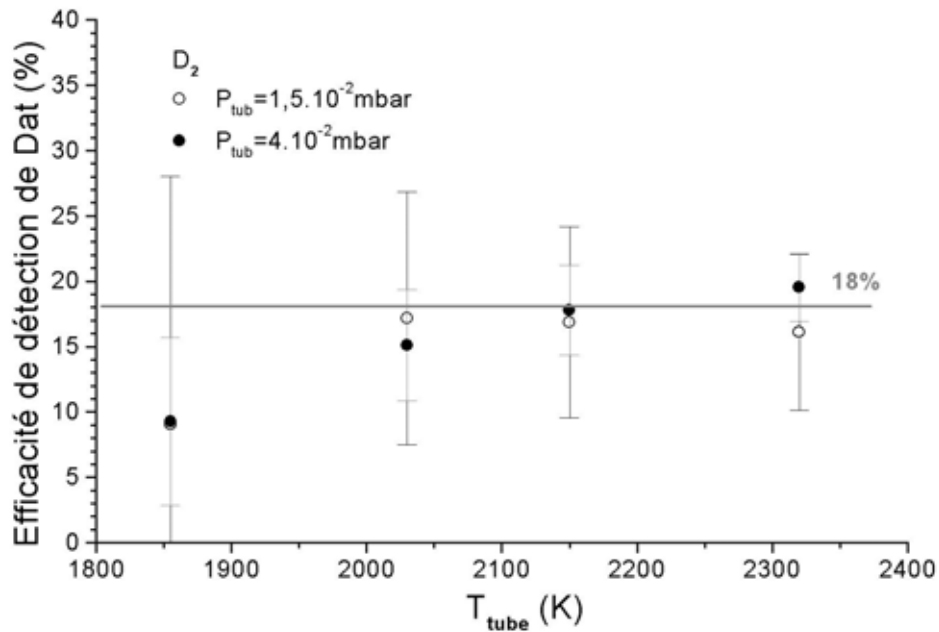


Figure III. 20 : Rapport entre le degré de dissociation déterminé par détection directe du deutérium atomique et le degré de dissociation déterminé par remontée du signal de deutérium moléculaire.

III.E.1.c. – Détermination expérimentale du degré de dissociation globale de la source

Pour déterminer le degré de dissociation globale de la source, en s'affranchissant du signal de recombinaison de l'hydrogène atomique, nous avons décidé d'effectuer une distribution angulaire du faisceau d'hydrogène moléculaire émise par la source pour différentes températures du tube, en utilisant la configuration expérimentale indiquée sur la *Figure III. 21*.

Nous avons approché la source d'hydrogène atomique au plus près de la position de l'échantillon (60 mm) et haché le faisceau pour que l'amplificateur synchrone puisse extraire le signal provenant directement de la source et ainsi de s'affranchir du dégazage de la source à très haute température.



Figure III. 21 : Configuration expérimentale pour les mesures de distribution angulaire.

En réalisant une distribution angulaire du faisceau et en calculant l'aire sous le profil de celui-ci nous avons accès à la quantité d'hydrogène moléculaire émise dans cette portion du faisceau ainsi qu'à la quantité d'hydrogène atomique recombinaison dans le QMS.

On effectue ces mesures jusqu'à des températures induisant une complète dissociation de l'hydrogène afin de normaliser les données à la valeur de saturation de dissociation. Le degré de dissociation est déterminé grâce à la formule suivante :

$$\alpha = \frac{P_{H_2}^{\text{Tube froid}} - P_{H_2}^{\text{Tube chaud}}}{P_{H_2}^{\text{Tube froid}} - P_{H_2}^{\text{Tube chaud saturé}}} \quad (\text{III. 12})$$

Une première expérience (Figure III. 22) a été menée avec une pression de remplissage de $6,5 \cdot 10^{-2}$ mbar d'hydrogène moléculaire. Les distributions de faisceaux ont été effectuées avec un pas de 1° et une résolution angulaire de $1,6^\circ$ grâce à la fente $5 \times 7 \text{ mm}^2$, nous assurant ainsi que le faisceau est mesuré continûment. Le bruit de fond, très faible, est soustrait individuellement pour chaque distribution angulaire.

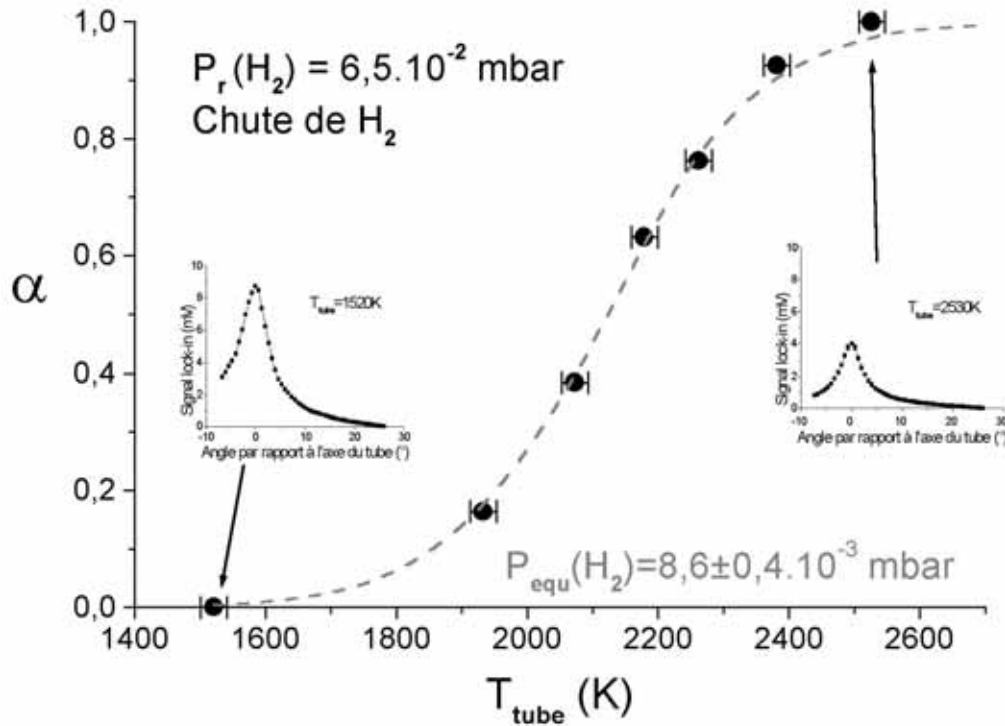


Figure III. 22 : Détermination du degré de dissociation de notre faisceau atomique par la méthode de la chute d'intensité des distributions angulaires d'hydrogène moléculaire. La ligne pointillée est un ajustement effectué par le modèle de dissociation à l'équilibre. Les incertitudes sur les mesures de α sont comprises dans les points de la figure.

Le résultat des mesures est ajusté grâce au modèle de dissociation à l'équilibre et un très bon accord est obtenu. On peut remarquer que le paramètre d'ajustement qu'est la pression d'équilibre indique une pression dans le tube inférieure à la pression de remplissage. Cela est cohérent avec le fait qu'il existe un gradient de pression dans le tube entre son entrée (10^{-1} mbar) et sa sortie qui se situe dans la chambre d'expérience ultravide (10^{-9} mbar).

Afin de confirmer nos résultats et notre méthode de mesure, nous avons déterminé le degré de dissociation en mesurant directement le signal d'hydrogène atomique. La méthode est sensiblement la même que précédemment, c'est à dire que nous avons réalisé une distribution angulaire du faisceau d'hydrogène atomique, puis calculé l'aire sous celle-ci pour évaluer la quantité d'atomes, et ce jusqu'à la température maximale de dissociation pour permettre une normalisation à la valeur de saturation.

La valeur du degré de dissociation est alors simplement donnée par :

$$\alpha = \frac{P_H^{\text{Tube chaud}}}{P_H^{\text{Tube chaud saturé}}} \quad (\text{III. 13})$$

Nos mesures sont présentées sur la *Figure III. 23* et sont ajustées par le modèle de dissociation à l'équilibre. Le faible signal atomique observé à 1500°K, ne correspond pas à de la dissociation dans le capillaire, mais est dû à la dissociation de l'hydrogène moléculaire dans la tête de dissociation du QMS puisque l'on retrouve ce signal lorsque le capillaire est à température ambiante.

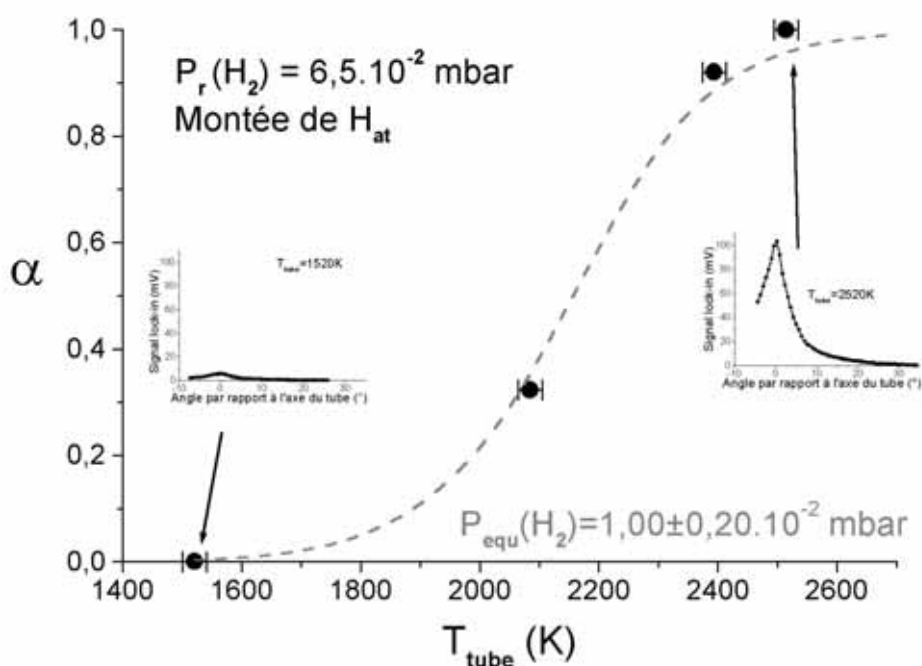


Figure III. 23 : Degré de dissociation de notre faisceau atomique déterminé par la méthode de la montée d'intensité des distributions angulaires d'hydrogène atomique. La ligne pointillée est un ajustement effectué par le modèle de dissociation à l'équilibre. Les incertitudes sur les mesures sont comprises dans les points de la figure.

Un bon accord est encore trouvé entre nos mesures et le modèle. La pression d'équilibre dans le tube est du même ordre de grandeur que celle trouvée précédemment et inférieure à la pression de remplissage du tube.

Avec ces deux mesures du degré de dissociation effectuées par des méthodes différentes, nous pouvons de nouveau vérifier que l'efficacité de détection de l'hydrogène atomique par notre QMS est moindre que celle de l'hydrogène moléculaire.

Sur la *Figure III. 24*, nous avons tracé le rapport entre les aires comprises sous les distributions angulaires des espèces atomique et moléculaire. Nous obtenons une efficacité de détection de H de 25% par rapport à H_2 , équivalente et plus précise que celle déterminée dans la partie *III.E.1.b.*.

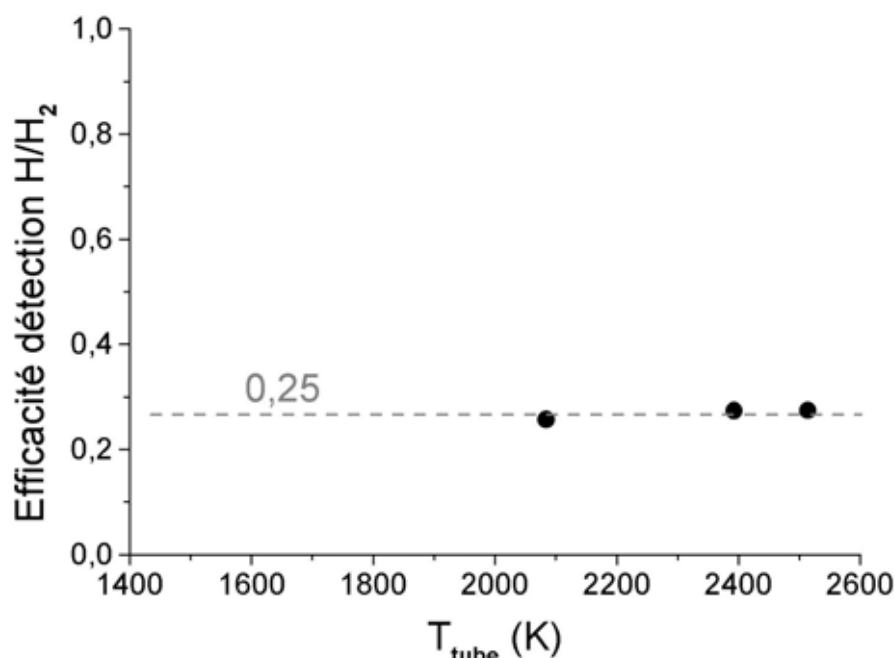


Figure III. 24 : Rapport entre les intensités de signal de H et de H_2 , déterminées par le calcul des aires sous leur distribution angulaire.

III.E.1.d. – Influence de la pression sur le degré de dissociation de la source

Pour les études envisagées, nous pourrions avoir besoin de flux atomique important et nous serions donc amenés à augmenter la pression de remplissage du tube. Or, selon le modèle de dissociation à l'équilibre, à température fixe une augmentation de pression dans le tube diminue le degré de dissociation, ce qui entraîne une diminution du flux et de la densité de flux d'hydrogène atomique attendus.

Afin de quantifier cet effet, nous avons réitéré nos mesures de dissociation pour une pression de remplissage d'un ordre de grandeur supérieure en utilisant la méthode de la montée de signal de l'hydrogène atomique. Toutefois, comme le degré de dissociation risque de diminuer à 2530K, nous ne pouvons considérer que cette dernière mesure corresponde à une valeur de saturation, à un degré de dissociation de 100%.

La valeur du degré de dissociation sera donc déterminée par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{P_H^{\text{Tube chaud}}}{\left(P_{H\ 2530K}^{\text{Tube chaud}} / \delta \right)} \quad (\text{III. 14})$$

où δ est un facteur d'ajustement qui représente le degré de dissociation réel à 2530K. Sur la *Figure III. 25*, notre série de mesure est exploitée avec deux valeurs différentes de δ .

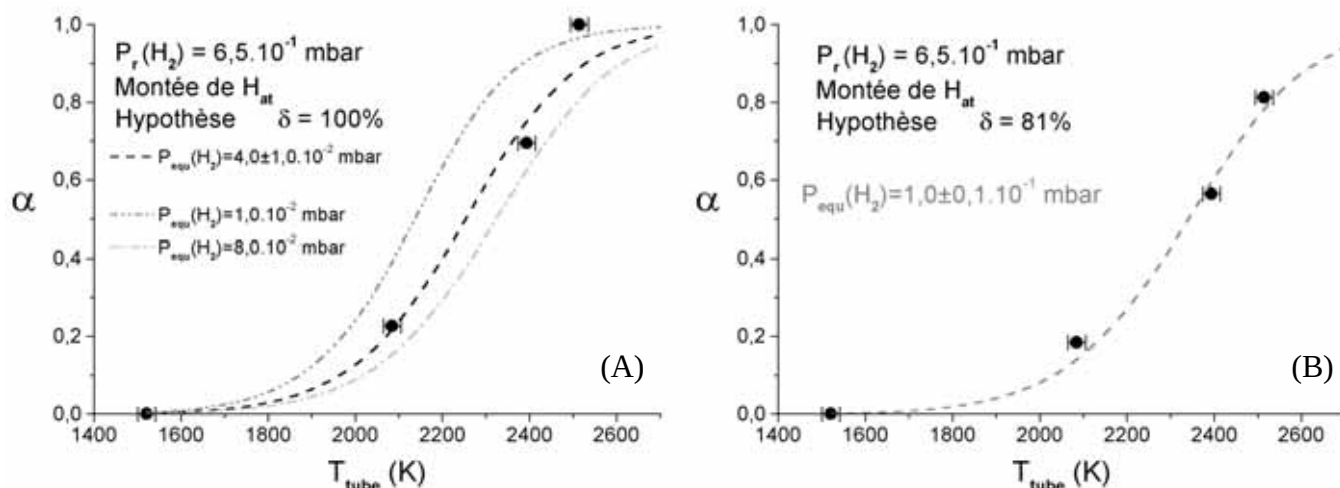


Figure III. 25 : Degré de dissociation de la source pour une pression supérieure. En pointillé, les ajustement par le modèle de dissociation à l'équilibre. Dans le graphique (A), l'hypothèse que le degré de dissociation réel à 2530K est de $\delta=100\%$ ne permet aucun ajustement correct par le modèle de dissociation à l'équilibre. Le graphique (B) est le résultat de l'ajustement optimal du degré réel de dissociation à 2530K, $\delta=81\%$, où les mesures peuvent être décrites correctement par le modèle de dissociation à l'équilibre.

On observe que l'ajustement avec le modèle de dissociation à l'équilibre est bon uniquement si l'on considère que le degré de dissociation à 2530K est de 81%. La pression d'équilibre obtenue est alors d'un ordre de grandeur plus grand que celle que nous avons pour une pression de remplissage d'un ordre de grandeur plus faible, ce qui est tout à fait cohérent.

A présent, on peut se demander si la mesure effectuée à $6,5.10^{-2}$ mbar, était elle aussi non saturée à 2530K. En réexploitant les données correspondantes avec l'équation (III.14) et en ajustant les valeurs de δ et de P_{equ} , on montre qu'elle était quasi-saturée avec $\delta=97\%$.

Sur la *Figure III. 26*, sont résumées les mesures de dissociation pour deux pressions différentes, avec les valeurs de δ optimales, ajustées par le modèle de dissociation à l'équilibre thermodynamique. On observe bien une diminution de la dissociation lorsque la pression de remplissage augmente.

Toutefois, pour apprécier l'effet sur le flux et la densité de flux atomique, il est nécessaire d'étudier plus précisément la distribution angulaire de notre faisceau.

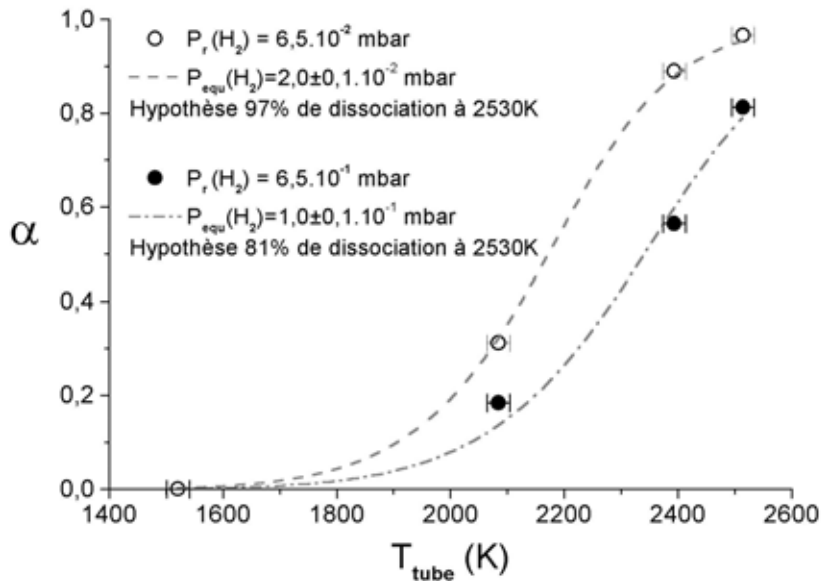


Figure III. 26 : Evolution du degré de dissociation de la source en fonction de la pression de remplissage du tube. Lorsque la pression de remplissage augmente, le degré de dissociation diminue.

III.E.2. – Distribution angulaire du faisceau atomique

III.E.2.a. – Théorie de la formation de faisceau

Les développements théoriques de l'écoulement de gaz raréfiés dans des tubes et la formation de faisceau qui peut en résulter ont débuté au début du XXème siècle (voir Steckelmacher [20]) et sont toujours d'actualité. Si la détente de molécules à travers un trou se fait de façon « effusive » suivant une distribution angulaire en cosinus [21, 22], il est possible d'obtenir des faisceaux plus directifs en faisant passer ces particules au travers d'un tube dans des conditions d'écoulement moléculaire. La formation de ces faisceaux a été décrite théoriquement, et on peut y distinguer plusieurs modes de fonctionnement.

En premier lieu, le mode transparent [23, 24, 25] est celui où les conditions d'écoulement moléculaire sont parfaitement respectées puisqu'on considère que le libre parcours moyen des particules λ est très supérieur au rayon du tube (R) et à sa longueur (L) : $\lambda > 10L > 2R$. Le faisceau est alors très directif, d'autant plus que la longueur réduite du tube ($l=L/2R$) est grande.

Lorsque $10L > \lambda > 2R$, on parle de mode opaque [26, 27] puisque des collisions peuvent avoir lieu dans le tube entre les molécules qui se déplacent le long de l'axe du tube, même si deux collisions successives sont peu probables (comme $\lambda > 2R$, les molécules déviées de l'axe ne subissent quasiment pas de collisions intermoléculaires). Le faisceau est élargi au dépend de l'intensité au centre du faisceau ($\lambda < 10L$).

Que ce soit dans le cas du mode transparent ou du mode opaque, le faisceau directif est créé par le fait qu'il s'agit d'un régime d'écoulement moléculaire et qu'il existe un gradient de pression entre l'entrée et la sortie du tube.

Dans le cas de notre expérience, lorsque la source fonctionne, il existe un gradient de température sur le tube qui implique, par transpiration thermique [28], une modification du gradient de pression dans le tube qui ne correspond plus à celui utilisé dans les théories qui décrivent ces modes d'écoulement. De plus, concernant l'hydrogène atomique, la longueur de tube réellement « vue » par les atomes, qui est à prendre en compte pour la formation du faisceau, est difficile à établir. On peut donc se poser la question de savoir s'il est raisonnable d'appliquer l'un ou l'autre mode pour décrire le faisceau de cette source.

Un modèle intermédiaire a été récemment proposé par K.G. Tschersich *et al.* [15, 16] pour décrire la distribution angulaire de leur source d'hydrogène atomique. Il repose sur la constatation que si les atomes d'hydrogène sont créés en cours de parcours dans le tube, la longueur efficace de formation du faisceau L_{eff} est inférieure à la longueur réelle du tube L . Comme nous sommes éloignés de l'entrée du tube, l'écoulement moléculaire est très probable et on peut considérer que sur L_{eff} les conditions du mode transparent s'appliquent. Ce modèle, appelé écoulement en mode transparent limité sera celui que nous utiliserons pour décrire nos faisceaux.

Le faisceau peut être décomposé en deux contributions, celle des molécules qui traversent le tube sans toucher ses parois, dont on notera la distribution angulaire en sortie de tube $j_d(\theta)$ (d pour « direct »), et celle due aux particules qui sont diffusées par les collisions avec sa surface, de distribution $j_w(\theta)$ (w pour « wall »). La répartition angulaire des molécules à la sortie du capillaire s'écrit alors :

$$j(\theta) = j_d(\theta) + j_w(\theta) \quad (\text{III. 15})$$

avec θ l'angle polaire par rapport à l'axe du tube.

En mode transparent limité, $j(\theta)$ ne dépend plus que d'un seul paramètre, la longueur effective de mode transparent réduit $l_{\text{eff}} = L_{\text{eff}}/2R$, et est décrit par l'expression suivante :

$$j(\theta) = \left\{ \underbrace{U(\beta)}_{j_d(\theta)/\cos\theta} + \underbrace{\frac{1}{2l_{\text{eff}} + 1} \left[\frac{8}{3\pi} \frac{1 - V(\beta)}{\tan\theta} + 1 - U(\beta) \right]}_{j_w(\theta)/\cos\theta} \right\} \cos\theta \quad (\text{III. 16})$$

avec
$$\begin{cases} U(\beta) = \frac{(2\beta - \sin 2\beta)}{\pi} & \text{et} & V(\beta) = \sin\beta & \text{si} & \theta < \arctan \frac{1}{l_{\text{eff}}} \\ U(\beta) = V(\beta) = 0 & & & \text{si} & \theta \geq \arctan \frac{1}{l_{\text{eff}}} \end{cases}$$

et
$$\cos\beta = l_{\text{eff}} \tan\theta$$

La distribution angulaire ainsi définie est normalisée puisque $j(0) = 1$. Intuitivement, on peut voir que l_{eff} est un paramètre d'ajustement qui est relié à la pression de remplissage du tube. En effet, plus la pression de remplissage augmente, plus la distance que devra parcourir le gaz dans le tube pour être dissocié totalement devra être grande et donc plus l_{eff} sera petite. On observe bien cette relation sur la *Figure III. 27* : plus l_{eff} est petit (plus P_r est grand), plus on se rapproche d'une distribution angulaire en $\cos\theta$ typique d'un jet effusif.

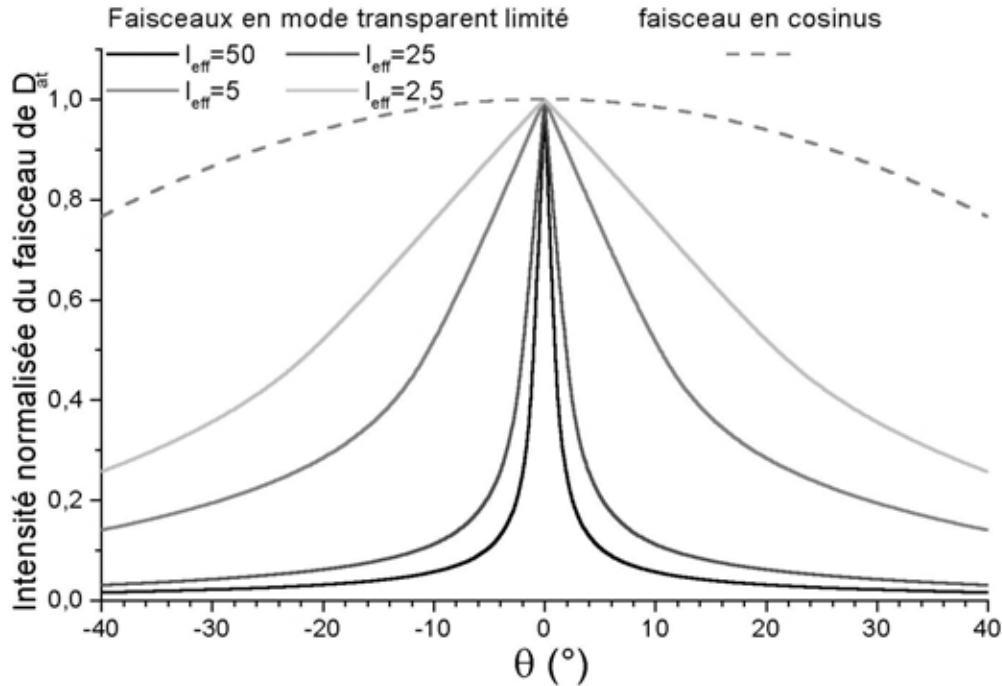


Figure III. 27 : Distribution angulaire de faisceaux atomiques en mode transparent limité pour différentes valeurs de longueur effective réduite.

III.E.2.b. – Considérations préliminaires sur les mesures expérimentales

La configuration expérimentale utilisée pour étudier la distribution angulaire de la source est celle de la *Figure III. 21* du paragraphe III.E.1.c.. Une mesure brute réalisée sur le faisceau atomique est présentée sur la *Figure III. 28*. On observe qu'un décalage de quelques degrés existe entre la position réelle du centre du faisceau et la position théorique due à l'implantation de la source sur la chambre d'expérience.

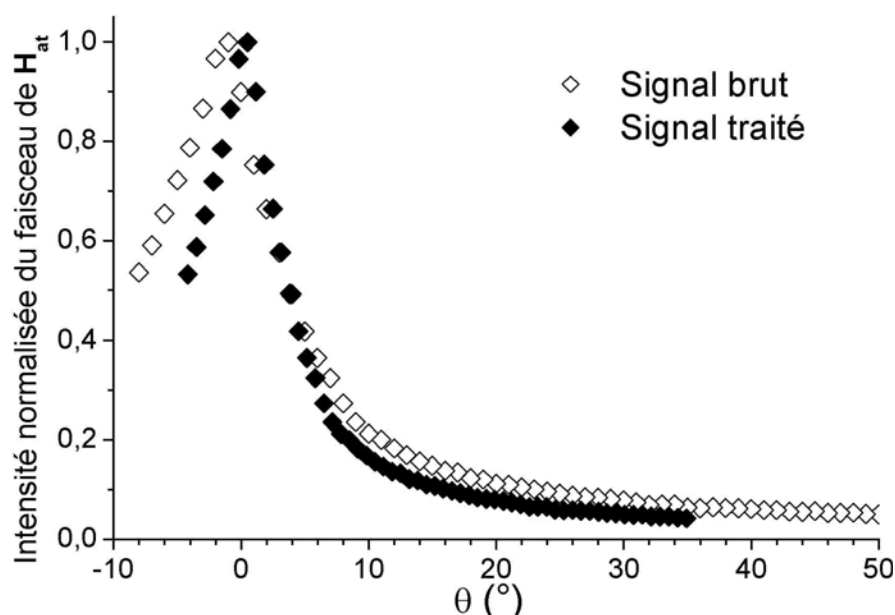


Figure III. 28 : Comparaison du signal tel qu'il est mesuré et après avoir appliqué les corrections dues à la configuration géométrique de notre dispositif et aux défauts d'alignements de la source.

Ceci provient d'un désalignement, lors des soudures faites pour la fabrication de la source, des amenées d'eau et de gaz sur lesquelles s'appuie la tête de dissociation et qui est très difficile à reprendre. Il en résulte un défaut d'angle d'incidence, qu'il est possible de déterminer à partir de la mesure brute. De plus, il faut prendre en compte le retrait de la source par rapport au centre de rotation du QMS qui induit une distribution angulaire apparente plus large que la réalité, et qui diminue l'intensité du signal lorsque la fente d'entrée du QMS s'éloigne du tube de la source (diminution de l'angle solide). Le détail des calculs correctifs est présenté en Annexe et le signal ainsi traité est aussi présenté sur la *Figure III. 28*.

III.E.2.c. – Influence de la pression de remplissage sur la forme du faisceau

Une première série de mesures permet de comparer les variations de distribution angulaire du faisceau d'hydrogène atomique en fonction de la pression de remplissage du tube (Figure III. 29).

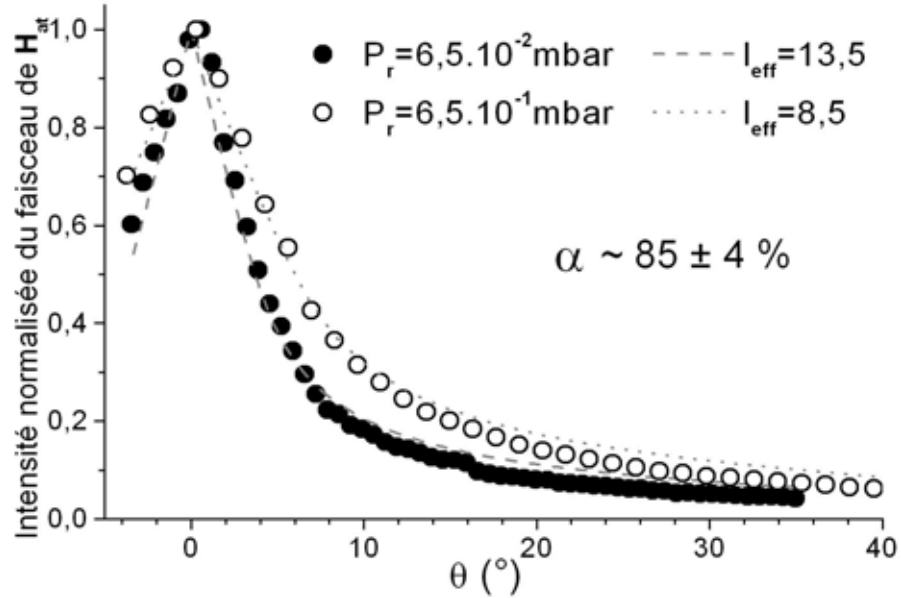


Figure III. 29 : Variation de distribution angulaire du faisceau atomique en fonction de la pression de remplissage du tube. Ces distributions sont obtenues à coefficient de dissociation similaire afin de s'assurer que les variations observées ne sont dues qu'à la différence de pression. Les lignes pointillées sont des ajustements réalisés avec l'équation (III.16) du mode transparent limité de Tschersich et al.

On observe que lorsque la pression augmente d'un ordre de grandeur, le faisceau atomique s'élargit de près de 50%. Il passe de 8° de divergence pour une pression de remplissage de $P_r=6,5.10^{-2}$ mbar à 12° pour $P_r=6,5.10^{-1}$ mbar (divergences évaluées par la largeur à mi-hauteur des distributions angulaires). Ceci se traduit par une valeur de la longueur réduite de formation de faisceau l_{eff} qui diminue, indiquant que le faisceau d'atomes est formé plus tard, plus près de la sortie du tube.

Les valeurs absolues de l_{eff} , déterminées lors de l'ajustement par le modèle de Tschersich peuvent paraître faibles. Cependant, si le tube de tungstène fait $L=50$ mm de long, seulement $L_{opt}=20$ mm sont à température maximale. Comme le diamètre interne de notre tube est de $2R=0,6$ mm, la longueur réduite où la température du tube est optimale pour la dissociation est $l_{opt}=33$. Comme l_{eff} reste inférieure à 14, il apparaît que le faisceau d'atomes ne se forme complètement qu'au mieux dans le dernier centimètre du tube.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Tschersich *et al.* qui trouvent des longueurs réduites de formation de faisceau l_{eff} légèrement inférieures aux nôtres, avec une longueur réduite où la température du tube est optimale l_{opt} qui semble équivalente.

III.E.2.d. – Influence du degré de dissociation sur la forme du faisceau

Si le faisceau d'atomes est assez bien décrit, dans notre gamme de pression, par le mode transparent limité pour une dissociation élevée, il reste à vérifier que cela reste le cas pour des températures plus faibles, ce que nous avons vérifié et rapporté sur la *Figure III. 30*.

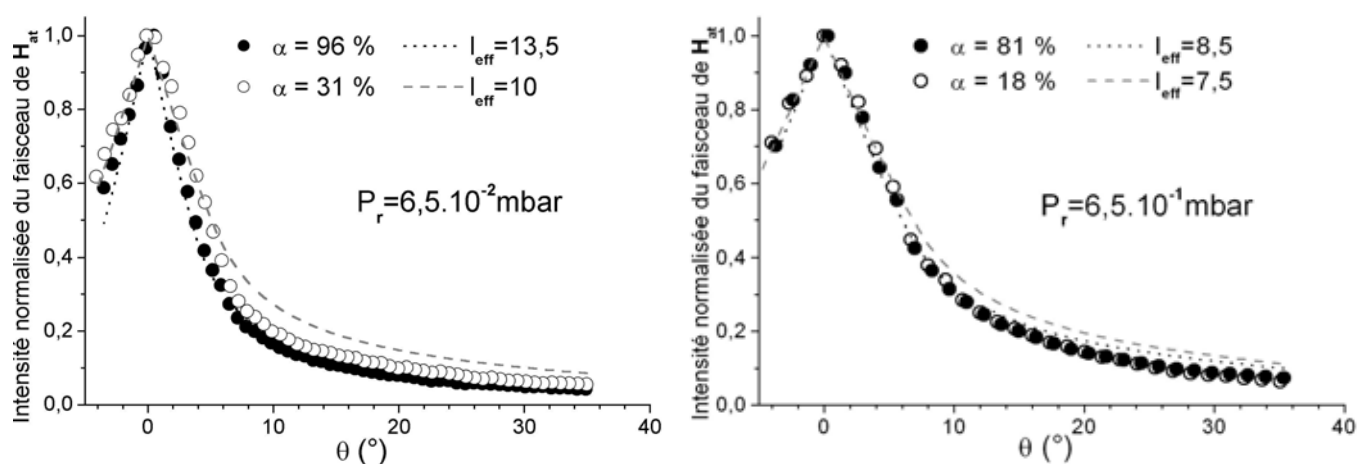


Figure III. 30 : Distribution angulaire de faisceaux atomiques en fonction du degré de dissociation, c'est à dire en fonction de la température du tube. Les mesures effectuées à 2530K sont représentées par des cercles noirs, celles à 2090K correspondent aux cercles blancs pour deux pressions différentes.

Alors qu'à une pression de remplissage de $6,5 \cdot 10^{-1}$ mbar, les distributions angulaires des faisceaux atomiques sont quasi-identiques à bas et haut degré de dissociation, les mesures à pressions plus faibles montrent un faisceau atomique sensiblement différent à basse température.

Ce faisceau semble élargi préférentiellement entre les angles polaires 2° et 10° , et sa forme générale présente une déviation non négligeable au mode transparent limité. Il faut rappeler que nous avons normalisé ces mesures par rapport au maximum d'intensité qui se trouve à l'angle polaire 0° . Il a pourtant déjà été noté que l'intensité atomique au centre du faisceau peut être plus faible que prévue pour les faibles pressions [15] et/ou les basses températures [14] puisque les molécules se propageant le long de l'axe du capillaire ont une probabilité plus faible d'entrer en collision avec les parois du tube chaud et de se dissocier.

Nous avons donc probablement surestimé l'intensité au centre du faisceau et, dans la Figure III. 31, nous avons évalué le défaut d'intensité central en ajustant la normalisation pour que l'intensité du faisceau à 2090K de 3° à 35° corresponde à celle à 2530K.

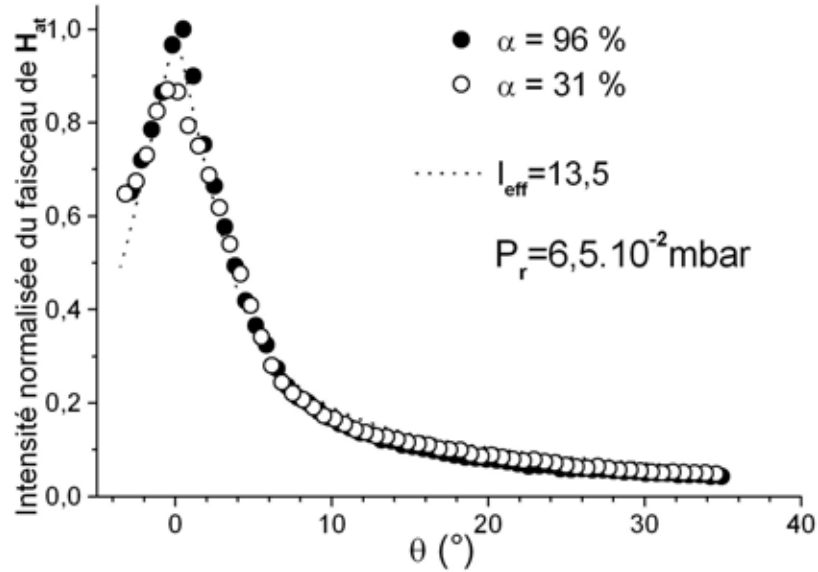


Figure III. 31 : Mise en évidence d'une baisse d'intensité au centre du faisceau atomique pour les faibles pressions.

Pour des pressions de remplissage de l'ordre de 10^{-2} mbar et des températures du capillaire basses, il semble exister une baisse d'intensité au centre du faisceau de l'ordre de 10% par rapport à celle attendue. Mais, à pression constante, la divergence angulaire ne varie pas avec le degré de dissociation, c'est à dire avec la température du tube.

III.E.3. – Flux de particules

Nous venons de déterminer la divergence angulaire de notre source d'hydrogène atomique ainsi que son degré de dissociation. Nous pouvons à présent déterminer quel est le flux d'atomes d'hydrogène à la sortie du tube et surtout le flux attendu sur les échantillons de silicium que nous allons étudier dans le chapitre IV.

III.E.3.a. – Flux d'atomes et de molécules sortant du tube

Le nombre de molécules entrant dans le tube par unité de temps est déterminé par la conductance du capillaire C_{tube} et par la densité de molécules d'hydrogène dans le volume mort de remplissage $n_{\text{H}_2}^r$:

$$\dot{N}_{\text{H}_2}^r = n_{\text{H}_2}^r C_{\text{tube}} \quad (\text{III. 17})$$

La loi des gaz parfaits permet d'exprimer $\dot{N}_{H_2}^r$ en fonction de la pression de remplissage du tube P_r :

$$\dot{N}_{H_2}^r = \frac{P_r C_{\text{tube}}}{k_B T_r} \quad (\text{III. 18})$$

où T_r est la température du volume mort, soit la température ambiante.

Les flux d'atomes $\dot{N}_H$ et de molécules $\dot{N}_{H_2}$ sortant du tube sont reliés au flux de molécules entrant, par la loi de conservation des masses :

$$2\dot{N}_{H_2}^r = \dot{N}_H + 2\dot{N}_{H_2} \quad (\text{III. 19})$$

Ces atomes et molécules ont été mis à l'équilibre thermodynamique dans la chambre virtuelle du modèle de dissociation du chapitre *III.E.1.a*. En considérant qu'entre la chambre virtuelle et la fin du tube nous sommes en écoulement moléculaire, on peut écrire que les flux de particules sortant du tube sont :

$$\dot{N}_{H_2} = \left(\frac{1}{4} n_{H_2} \bar{c}_{H_2} \right) F W \quad \dot{N}_H = \left(\frac{1}{4} n_H \bar{c}_H \right) F W \quad (\text{III. 20})$$

avec n_{H_2} et n_H les densités de particules dans la chambre virtuelle, $\bar{c}_{H_2}$ et $\bar{c}_H$ leur vitesse thermique moyenne respectives, $\frac{1}{4} n \bar{c}$ la densité de flux moléculaire sur la section F du capillaire et W la probabilité qu'elles traversent et sortent du tube.

En introduisant l'expression du degré de dissociation (III.8) dans les équations (III.20), et en utilisant les nouvelles expressions des flux sortant du tube et celles du flux de molécules entrant (III.18) dans la loi de conservation des masses (III.19), on peut exprimer le flux d'atomes et de molécules sortant de la source en fonction de la pression de remplissage et du degré de dissociation de la source :

$$\dot{N}_H = \frac{P_r C_{\text{tube}}}{k_B T_r} \left(2 \frac{\sqrt{2}\alpha}{1-\alpha+\sqrt{2}\alpha} \right) \quad \dot{N}_{H_2} = \frac{P_r C_{\text{tube}}}{k_B T_r} \frac{(1-\alpha)}{1-\alpha+\sqrt{2}\alpha} \quad (\text{III. 21})$$

où $\bar{c}_{H_2}/\bar{c}_H = 1/\sqrt{2}$.

On peut voir que l'expression des flux sortants est composée de deux parties. La première fraction désigne le flux entrant dans le tube et sera déterminée expérimentalement en mesurant la pression dans le volume mort. La deuxième partie représente le taux de dissociation en flux et est inférieure ou égale à deux pour $\dot{N}_H$, traduisant le fait que le flux d'atomes sortant du tube est deux fois celui des molécules entrant dans le capillaire si le degré de dissociation est maximal. Pour $\dot{N}_H$, cette dernière fraction varie entre zéro et l'unité suivant que le gaz est totalement dissocié ou non.

A partir de la formule (III.21) et des mesures effectuées dans le paragraphe III.E.1.d, nous pouvons calculer le flux d'atomes et de molécules émis par notre tube à 2530K :

P_r (mbar)	α à 2530K	$\dot{N}_H$ (atomes.s ⁻¹)	$\dot{N}_{H_2}$ (molécules.s ⁻¹)
$6,5 \cdot 10^{-2}$	0,97	$5,99 \cdot 10^{15}$	$6,56 \cdot 10^{13}$
$6,5 \cdot 10^{-1}$	0,81	$5,89 \cdot 10^{16}$	$4,88 \cdot 10^{15}$

Pour une pression de remplissage dix fois plus grande, le flux d'atome est presque dix fois plus important. Dans notre zone d'utilisation, l'augmentation du flux atomique par hausse de la pression de remplissage n'est donc pas gêné par la baisse du degré de dissociation concomitante. On observe par contre une très forte augmentation du flux d'hydrogène moléculaire.

III.E.3.b. – Flux et densité de flux d'atomes et de molécules sur la surface de l'échantillon

L'échantillon de taille finie sur lequel nous voulons effectuer nos expériences étant placé à une certaine distance de la source, il faut donc prendre en compte la distribution angulaire du faisceau d'hydrogène atomique pour déterminer le flux réel de particules qui va interagir avec la surface étudiée.

Notons le flux de particules i résolu en angle $J_i(\theta)$: il s'exprime suivant la distribution angulaire du faisceau $j(\theta)$ comme suit :

$$J_i(\theta) d\omega = J_0^i j(\theta) d\omega \quad (\text{III. 22})$$

où J_0^i est le flux de particules émis dans l'axe du tube dans un stéradian, puisque $j(\theta)$ est normalisé, $d\omega$ étant l'élément d'angle solide.

Comme l'intégrale du flux de particules résolu en angle est égale au flux de particules sortant du tube ($\int_{2\pi} J_i(\theta) d\omega = \dot{N}_i$), on peut exprimer le flux de particules dans l'axe du tube en atomes.s⁻¹.sr⁻¹ comme :

$$J_0^i = \frac{\dot{N}_i}{\int_{2\pi} j(\theta) d\omega} \quad (\text{III. 23})$$

où $\int_{2\pi} j(\theta) d\omega$ (exprimé en stéradian) peut être calculé numériquement ou bien approché par les formules de Zugenmaier [29].

En utilisant les formules de Zugenmaier, on détermine l'intégrale de l'équation (III.16) pour $j_d=0$, comme :

$$\int_{2\pi} j(\theta) d\omega = \frac{2\pi(1+6u)}{3} \left(1 - \frac{1}{2l_{\text{eff}} + 1} \right) \frac{1}{l_{\text{eff}}} + \frac{\pi}{2l_{\text{eff}} + 1} \quad (\text{III. 24})$$

avec $u = \frac{1}{4\gamma} + \frac{1}{6\gamma^3} \left(1 - \sqrt{1+\gamma^2}^3 \right)$ et $\gamma = \frac{1}{l_{\text{eff}}}$

Dans des expériences d'interaction particules/surface, il est important de rapporter les flux de particules à la surface exposée, c'est à dire de déterminer si le nombre de particules incidentes est en rapport avec le nombre d'atomes constituant la surface. La grandeur la plus pertinente est alors la densité de flux exprimée en atomes.cm⁻².s⁻¹.

En considérant que notre échantillon se situe à une distance d du capillaire, la densité de flux expérimentale φ_{exp} s'exprime telle que :

$$\varphi_{\text{exp}}^i(d) = \frac{J_0^i \cdot 1\text{sr}}{d^2} \quad (\text{III. 25})$$

soit une densité de flux atomique expérimentale sur notre échantillon :

$$\varphi_{\text{exp}}^H(d) = \frac{P_r C_{\text{tube}}}{k_B T_r} \left(2 \frac{\sqrt{2\alpha}}{1-\alpha+\sqrt{2\alpha}} \right) \frac{1\text{sr}}{d^2 \int_{2\pi} j(\theta) d\omega} \quad (\text{III. 26})$$

où C_{tube} est la conductance du tube à son entrée, que l'on considère à température ambiante T_r , P_r et α étant déterminés expérimentalement.

Sur la *Figure III. 32* sont représentées les densités de flux atomique et moléculaire arrivant sur la surface pour deux pressions différentes en fonction de la distance tube-échantillon.

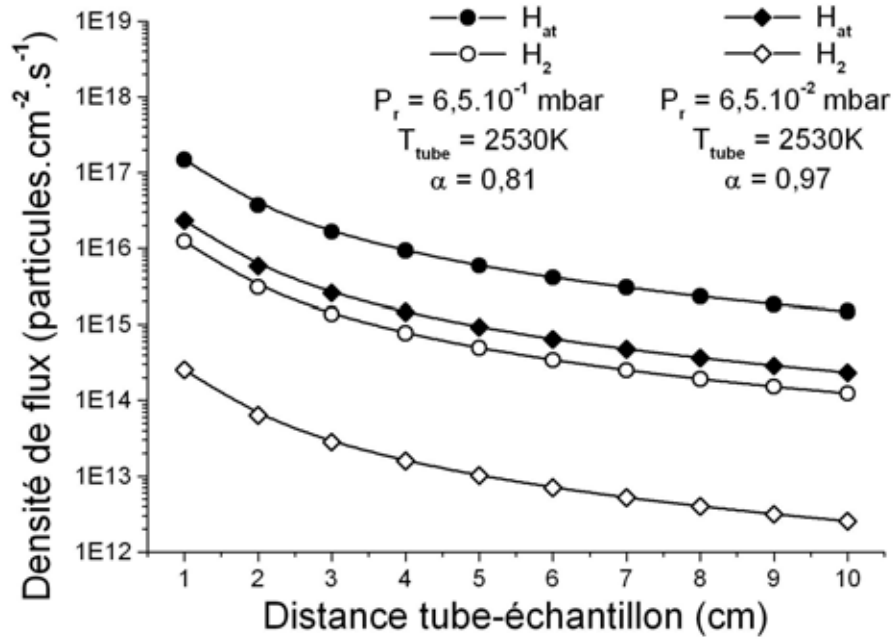


Figure III. 32 : Variation des densités de flux en fonction de la distance tube – échantillon pour deux pressions de remplissage différentes, lorsque la source est réglée pour une dissociation optimale.

Notre dispositif expérimental permettant d'approcher le tube à 6cm de l'échantillon, la densité de flux atomique que nous pouvons obtenir pour une pression de remplissage de $6,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et une température du capillaire de 2530K est de $6,5 \cdot 10^{14}$ atomes. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Avec une pression de remplissage de $6,5 \cdot 10^{-1}$ mbar et la même température du tube de tungstène, la densité de flux atomique sur l'échantillon atteint $4,1 \cdot 10^{15}$ atomes. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Une augmentation de pression d'un ordre de grandeur permet d'accroître la densité de flux par un facteur de 6,3. Le gain de densité de flux est plus faible que le gain de flux, reflétant ainsi l'augmentation de la divergence du faisceau avec la hausse de la pression.

Une autre façon de quantifier la densité de flux de la source, est de l'exprimer en monocouche par seconde ($\text{ML} \cdot \text{s}^{-1}$). Une surface de Si(100)-2x1 a une densité surfacique de $6,9 \cdot 10^{14}$ atomes. cm^{-2} et autant de liaisons pendantes [30]. En considérant que le coefficient de collage de l'hydrogène atomique sur cette surface est de 0,5 [31], son exposition à une densité de flux atomique de $6,9 \cdot 10^{14}$ atomes. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pourra être exprimé par une densité de flux de $0,5 \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui signifie qu'en deux secondes cette surface est recouverte d'une monocouche d'hydrogène.

Lorsque nous utilisons une pression de remplissage de $6,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, notre source d'hydrogène atomique a donc une densité de flux de $0,47 \text{ ML.s}^{-1}$, qui permet de passiver en monohydrure une surface de Si(100)-2x1 maintenue à 630K en moins de trois secondes. Avec une pression de remplissage de $6,5 \cdot 10^{-1}$ mbar, nous pouvons atteindre une densité de flux de $2,97 \text{ ML.s}^{-1}$.

Enfin, nous remarquons que le flux d'hydrogène moléculaire devient important lorsque la pression de remplissage augmente et que le degré de dissociation chute. Mais cela n'a que peu d'incidence pour nos expériences à venir puisque son coefficient de collage est négligeable (10^{-5} - 10^{-8} [32]) par rapport à celui de l'espèce atomique.

III.F. – CONCLUSION

Nous avons mis au point une source permettant de générer des flux important d'atomes d'hydrogène avec une grande pureté. Cette source est basée sur la configuration de capillaire chaud développée par Bertel, que nous avons réalisé dans des matériaux peu coûteux. Des températures élevées de l'ordre de 2500K, nécessaires pour obtenir la dissociation, sont obtenues aisément sur une grande partie du capillaire, dans un régime de fonctionnement parfaitement stable. La source émet de nombreux électrons susceptible de perturber notre dispositif de mesure des énergies interne REMPI. Nous avons donc ajouté un bouclier électronique s'adaptant sur la tête de la source. Son efficacité a été démontrée, permettant l'utilisation simultanée du REMPI et de la source d'hydrogène atomique.

Nous avons caractérisé quantitativement le faisceau d'hydrogène atomique obtenu. Pour déterminer le flux d'atomes sortant, nous avons estimé le flux entrant dans la source et mesuré le degré de dissociation de la source. Pour déterminer la densité de flux sur nos échantillons, nous avons mesuré la distribution angulaire du faisceau d'atomes.

Le degré de dissociation de notre source a été mesuré à partir des distributions angulaires des faisceaux d'hydrogène moléculaire et d'hydrogène atomique qui donnent des résultats équivalents et permettent d'évaluer un degré de dissociation très élevé. Celui ci atteint 97% avec une pression de remplissage du capillaire de $6,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. L'évolution de ce degré de dissociation, mesurée expérimentalement en fonction de la température du tube et de sa pression de remplissage, est très bien décrite par un modèle de dissociation à l'équilibre.

La distribution angulaire du faisceau atomique généré par la source a été mesurée en fonction de la pression de remplissage et du degré de dissociation de la source. Dans notre zone d'utilisation, la divergence du faisceau varie entre 8° et 12°. Si une augmentation de pression d'un ordre de grandeur élargit le faisceau d'atomes de 50%, une variation du degré de dissociation n'a pas d'effet sur sa divergence. Lorsque la pression et le degré de dissociation sont faibles, une baisse d'intensité apparaît au centre du faisceau. L'ensemble de ces distributions angulaires et leurs évolutions en fonction de la pression de remplissage peut être décrit par le mode transparent limité proposé par Tschersich *et al.*.

Finalement, le flux d'atomes sortant de la source varie entre 6.10^{15} atomes.s⁻¹ et 6.10^{16} atomes.s⁻¹ suivant la pression de remplissage du tube. Quant à la densité de flux sur un échantillon de silicium placé à 6 cm de la source, elle varie entre 6.10^{14} atomes.cm⁻².s⁻¹ et 4.10^{15} atomes.cm⁻².s⁻¹, ce qui permet de passiver des échantillons de Si(100)-2x1 à 630K en moins de trois secondes.

-
- [1] J. Slevin, W. Stirling, Rev. Sci. Instrum. **52(11)** (1981), 1780.
 - [2] E.J. Murphy, J.H. Brophy, Rev. Sci. Instr. **50(5)** (1979), 635.
 - [3] B.P. Paolini, M.A. Khakoo, Rev. Sci. Instrum. **69(9)** (1998), 3132.
 - [4] S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, J. Lee, J. Chem. Phys. **112(1)** (2000), 356.
 - [5] F. Jansen, I. Chen, M.A. Machonkin, J. Appl. Phys. **66(12)** (1989), 5749.
 - [6] W.E. Lamb, R.C. Retherford, Phys. Rev. **79(4)** (1950), 549.
 - [7] M. Balooch, D.R. Olander, J. Chem. Phys. **63(11)** (1975), 4772.
 - [8] P. Hucks, K. Flaskamp, E. Vietzke, J. Nucl. Mat. **93-94** (1980), 558.
 - [9] B. Van Zyl, M.W. Gealy, Rev. Sci. Instrum. **57(3)** (1986), 359.
 - [10] U. Bischler, E. Bertel, J. Vac. Sci. Technol. A **11(2)** (1993), 458.
 - [11] L.B. Loeb, Kinetic Theory of Gases (1927), p262, New York : Mc Graw-Hill.
 - [12] J.C. DeVos, Physica **20** (1954), 690.
 - [13] R.D Larrabee, J. Opt. Soc. Am., **49(6)** (1959), 619.
 - [14] C. Eibl, G. Lackner, A. Winkler, J. Vac. Sci. Technol. A **16(5)** (1998), 2979.

- [15] K.G. Tschersich, V. von Bonin, J. Appl. Phys. **84(8)** (1998), 4065.
- [16] K.G. Tschersich, J. Appl. Phys. **87(5)** (2000), 2565.
- [17] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th ed. (1994), chap. 9, New York : Oxford University Press.
- [18] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3^{ème} ed. (1995), p 635 et 781, Weinheim : VCH.
- [19] J.N. Smith, W.L. Fite, J. Chem. Phys. **37(4)** (1962), 898.
- [20] W. Steckelmacher, Rep. Prog. Phys. **49** (1986), 1083.
- [21] L. Dunoyer, C.R. Acad. Sci., Paris **152** (1911), 592.
- [22] M. Knudsen, Ann. Phys., Lpz **48** (1916), 1113.
- [23] P. Clausing, Z. Phys. **66** (1930), 471.
- [24] P. Clausing, Ann. Phys., Lpz. **12** (1932), 961.
- [25] B. Dayton, Vacuum Symp. Trans., 5 (1956) Oxford : Pergamon.
- [26] H. Lew, Methods of Experimental Physics vol.4(A) (1967), p155 et suivantes, New York : Academic.
- [27] D.R. Olander, V. Kruger, J. Appl. Phys. **41(7)** (1970), 2769.
- [28] S. Dushman, Scientific Foundation of Vacuum Technique (1962), p58 et suivantes, New York : Wiley.
- [29] P. Zugenmaier, Z. Angew. Phys. **20** (1966), 184, équations (4) et (5).
- [30] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama, Surf. Sci. Rep. **35** (1999), 1.
- [31] A. Dinger, C. Lutterloh, J. Küppers, Chem. Phys. Lett. **311** (1999), 202.
- [32] P. Bratu, K.L. Kompa, U. Höfer, Chem. Phys. Lett. **251** (1996), 1.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERACTION H / Si

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERACTION H / Si

IV.A. – INTRODUCTION

Notre dispositif expérimental étant complet et bien caractérisé, nous allons étudier l'interaction de l'hydrogène atomique avec des surfaces de silicium. Nous nous intéressons en particulier, à la surface de silicium cristallin Si(100), la plus utilisée dans les applications technologiques.

Dans un premier temps, nous détaillerons les précautions prises pour la préparation des échantillons et l'alignement du système.

Puis nous déterminerons quelle est l'influence de l'angle d'incidence sur les conditions initiales de nos expériences.

Dans un deuxième temps, nous étudierons l'interaction de l'hydrogène moléculaire sur une surface hydrogénée de Si(100) reconstruite en 2x1. Cette étude permettra de délimiter la zone où les mesures sont exploitables, et de discuter des processus mis en jeu lors de la diffusion de la molécule d'hydrogène, grâce à la réalisation de distributions angulaires et à l'exploitation de l'information de phase.

Enfin, nous mesurerons la distribution angulaire des molécules issues de l'interaction de l'hydrogène atomique avec la surface hydrogénée de Si(100)-2x1. L'étude de ses propriétés permettra de préciser les mécanismes de recombinaison mis en jeu.

IV.B. – PREPARATION DES ECHANTILLONS

IV.B.1. – Méthodes de préparation de la surface

Trois procédures de préparations d'échantillons de silicium cristallin nus pour l'ultravide peuvent être utilisées : le clivage, le bombardement ionique suivi de recuit et le recuit haute température.

La technique de clivage revient à casser un cristal de silicium sous UHV selon un plan cristallin, mais elle ne permet d'obtenir que des surfaces de Si(111) dont la reconstruction 2×1 est métastable. Si l'échantillon subit un recuit, la surface se reconstruit en Si(111)- 7×7 .

Le bombardement électronique est utilisé lorsque des température élevées doivent être évitées. Il consiste à pulvériser une surface contaminée avec un faisceau d'ions lourds, typiquement Ar^+ , d'énergie comprise entre 0,5 et 5keV. Des effets secondaires sont pourtant observés, comme l'insertion d'atomes d'argon sous la surface et surtout son amorphisation. Pour restaurer l'ordre cristallin, il est nécessaire d'effectuer un recuit à 900K. Généralement, on effectue plusieurs cycles de pulvérisation/recuit pour obtenir une surface parfaitement propre et bien reconstruite.

Enfin le recuit haute température semble être la technique la plus utilisée à ce jour. Elle consiste à porter un échantillon de silicium cristallin à plus de 1300K pendant quelques secondes afin d'éliminer la fine couche de SiO_2 native présente sur l'échantillon et d'éviter les contaminations carbonées. Cette procédure permet d'obtenir des surfaces propres de silicium dont la cristallinité est bien conservée. Toutefois lorsqu'un échantillon est recuit de cette manière un grand nombre de fois, il finit par se dégrader, ce qui se visualise par une opacification de la surface.

IV.B.2. – Méthode de préparation utilisée dans le cadre de notre expérience

Les surfaces que nous utilisons lors de nos études sont découpées dans des petites plaques circulaires (« wafers ») de Si(100) intrinsèque polies double face ($1000 \Omega.\text{cm}^{-1}$) de $525\mu\text{m}$ d'épaisseur (Kmbh Associates), puis nettoyées trois fois dans un bain ultrason d'éthanol avant d'être montées sur le porte-échantillon.

Une fois le porte-échantillon introduit dans l'enceinte d'expérience, on étuve la chambre avec les lampes infrarouges pendant quelques heures afin d'éliminer toutes traces d'eau. Ensuite, nous injectons dans l'échantillon quelques centaines de watts pour réaliser un recuit haute température ($T > 1300\text{K}$) pendant une dizaine de secondes, avant de le refroidir rapidement à 1000K , puis doucement (quelques K.s^{-1}) à la température désirée pour l'expérience. La température de recuit haute-température optimale pour nos échantillons a été déterminée dans la chambre d'analyse grâce à des analyses spectrales Auger effectuées sur les échantillons de 1 cm^2 . Sur la *Figure IV. 1*, sont reportés certains de ces spectres, centrés sur les pics d'oxygène O, de silicium Si et d'oxyde de silicium SiO_2 , réalisés avant et après recuit.

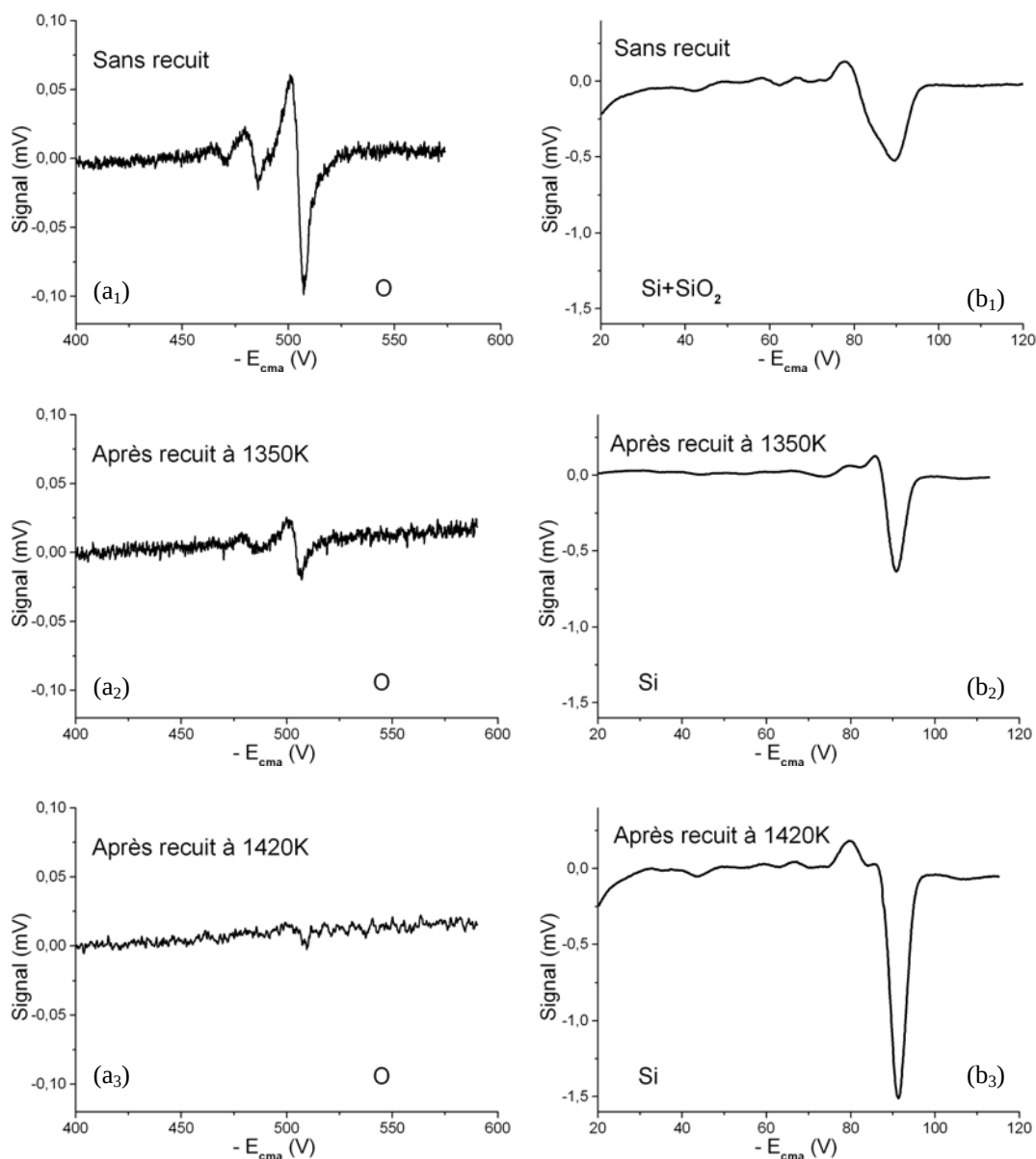


Figure IV. 1 : Spectres Auger à 2kV centrés sur les pics de l'oxygène O, du silicium Si et de l'oxyde de silicium SiO_2 , réalisés sur un échantillon de Si(100) avant et après différentes températures de recuit (déterminées par pyrométrie à disparition de filament). Chaque série de spectre est normalisée par l'amplitude du pic élastique déterminée avant chaque mesure.

Avant recuit, l'analyse spectrale Auger confirme la présence d'oxygène sur la surface (a_1). L'oxygène existe sous forme d'oxyde de silicium SiO_2 , espèce qui se manifeste par la présence d'un pic à ~ 80 eV, très proche de celui du silicium Si (b_3) (~ 90 eV) et qui, avec notre résolution, contribue à étaler ce dernier (b_1).

Après avoir effectué un recuit de la surface à 1350K, on observe que le pic d'oxygène est grandement diminué (a_2) ainsi que la contribution du SiO_2 sur le pic de Si (b_2). Toutefois, une simple augmentation de 70K de la température de recuit permet de passer d'un signal d'oxygène significatif à la limite de détectabilité (a_3), qui est de 0,5 %.

La température minimale d'un recuit de nettoyage efficace de nos échantillons de Si(100) est donc de 1420K. Au delà, le risque de fondre localement les échantillons devenant non négligeable, nous limiterons le recuit à cette température. Sur les échantillons de 10 cm^2 , les inhomogénéités de température étant inévitables, on ne peut atteindre qu'une propreté relative sur les bords des échantillons.

IV.B.3. – Passivation de nos échantillons

Une surface préparée par recuit haute-température présente des liaisons pendantes très réactives qui permettent à des espèces polluantes de recouvrir la surface en quelques heures, à la pression de 10^{-9} mbar. Dans le cadre de notre étude, nous tenons absolument à minimiser ces perturbations. Pour cette raison, l'échantillon et le porte-échantillon sont passivés dès lors que nous commençons à refroidir l'échantillon en dessous de 1000K, par un flux d'hydrogène atomique d'environ $\sim 2\text{ML.s}^{-1}$, en effectuant des translations verticales et horizontales de l'ensemble porte-échantillon par rapport au jet d'hydrogène.

Nos échantillons de silicium peuvent être passivés par des monohydrides, dihydrides, trihydrides suivant la température à laquelle nous arrêtons le refroidissement sous flux d'hydrogène atomique. Pour pouvoir déterminer sur quelle phase nous effectuons nos expériences, nous avons étalonné le chauffage des échantillons par pyrométrie infrarouge. La *Figure IV. 2* correspond à l'étalonnage que nous avons effectué pour les surfaces de Si(100) utilisées dans les parties IV.D. et IV.E..

De part la configuration que nous avons utilisée pour éviter l'apparition de point chaud (voir Chapitre II et [1]), il est nécessaire de préchauffer les échantillons à $\sim 350\text{K}$, par radiations infrarouges, afin de dilater les surfaces de silicium et d'assurer un bon contact électrique (température mesurée par un thermocouple de chrome-alumel).

Ces conditions permettent d'amorcer le chauffage par effet Joule, et de maintenir l'échantillon à plus de 450K , pour quelques Watts injectés. Cette température est extrapolée à partir d'une régression linéaire effectuée sur la partie basse température de la courbe d'étalonnage, le pyromètre infrarouge utilisé ne permettant pas de mesurer des températures inférieures à 600K .

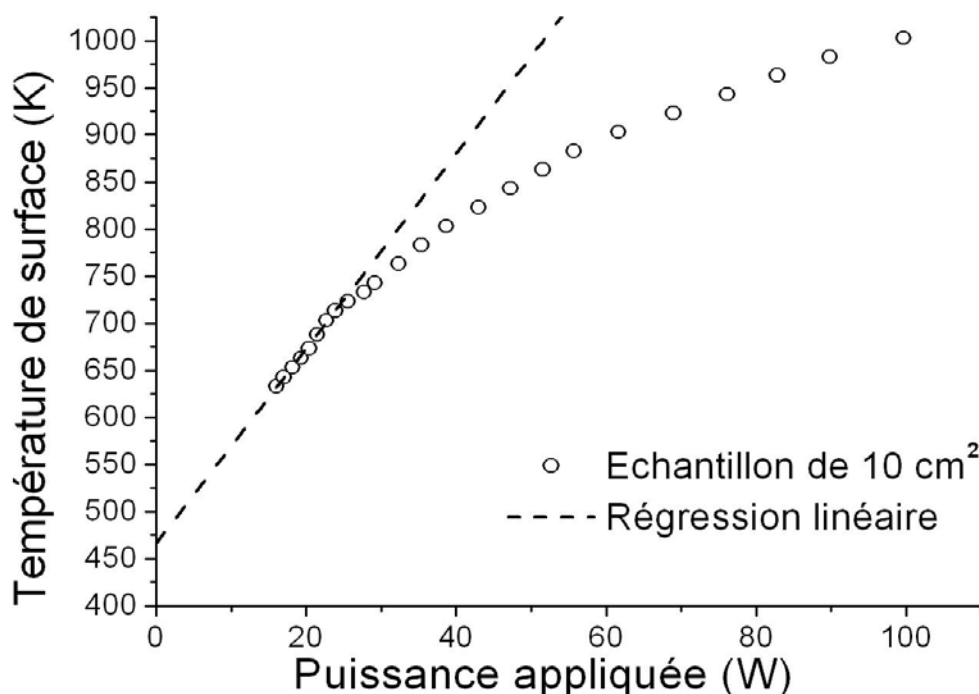


Figure IV. 2 : Courbe d'étalonnage de la température d'un de nos échantillons de Si(100) utilisée pour l'étude de la recombinaison de l'hydrogène atomique.

Nous pouvons donc préparer précisément, sous flux d'hydrogène atomique, une surface monohydridée de Si(100) reconstruite en 2×1 en arrêtant son refroidissement au-dessus de 500K ($>5\text{W}$), ou former une surface monohydridée-dihydridée reconstruite en 3×1 , en la maintenant entre 450 et 500K ($<5\text{W}$), ou bien laisser apparaître des trihydrides en laissant la surface revenir à température ambiante [2].

IV.B.4. – Alignements du système

Afin de s'assurer que le faisceau de particules interagira bien avec la surface et non avec le porte-échantillon, des procédures d'alignements (*Figure IV. 3*) sont réalisées après chaque intervention réalisée sur le dispositif expérimental (changement d'échantillon, entretien de la source d'hydrogène atomique).

A cet effet, nous utilisons un laser He-Ne dont le faisceau doit pouvoir, après alignement, traverser l'écran tronconique du QMS, par ses deux fentes d'entrées, et illuminer le capillaire de tungstène de la source en se réfléchissant au centre de la surface de silicium.

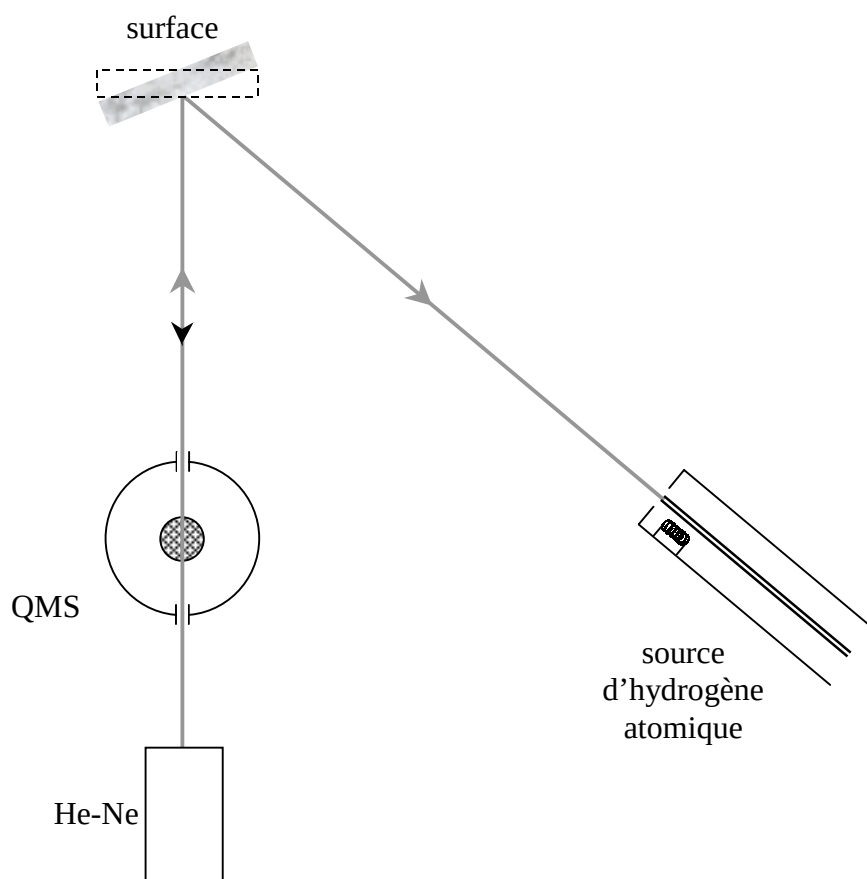


Figure IV. 3 : Dispositif d'alignement du système QMS – surface – échantillon. Le laser hélium-néon, utilisé à cet effet, pénètre dans la chambre d'expérience par un hublot en verre. La surface en pointillé et la flèche noire indiquent la configuration d'autocollimation.

IV.C. – VARIATION DE L'ANGLE D'INCIDENCE : INFLUENCES SUR LES CONDITIONS INITIALES

IV.C.1. – Influence sur la quantité de particules incidentes sur la surface

Etant donné la divergence du faisceau de particules ($\sim 10^\circ$), les dimensions des échantillons exposés ($1 \times 1 \text{ cm}^2$, $3 \times 3,5 \text{ cm}^2$) et la distance qui sépare la source des surfaces (6 cm), une partie du faisceau incident ne sera pas interceptée par les échantillons, et ce d'autant plus que l'angle d'incidence est grand. Ainsi, le bruit de fond peut être plus important et l'éventuel faisceau réfléchi plus faible. Afin d'estimer l'importance de ce phénomène, nous avons pris en compte les dimensions de notre dispositif et calculé numériquement la portion de faisceau entrant en interaction avec la surface (*Figure IV. 4*).

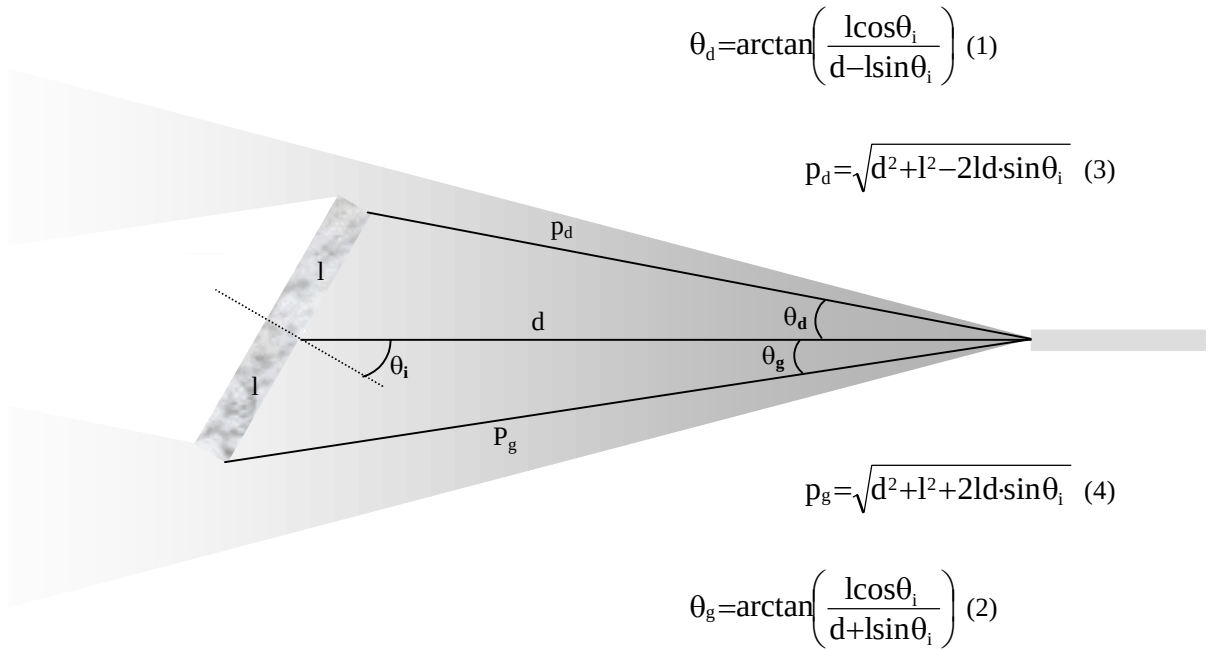


Figure IV. 4 : Configuration géométrique de notre champ d'expérience. Plus l'angle d'incidence θ_i est grand, moins la surface reçoit de particules.

A partir d'une mesure de la distribution angulaire du faisceau incident, nous pouvons déterminer expérimentalement la variation de quantité de particules rencontrant la surface en fonction de l'angle d'incidence, et ainsi corriger les intensités de faisceau réfléchi par la surface (*Figure IV. 5*).

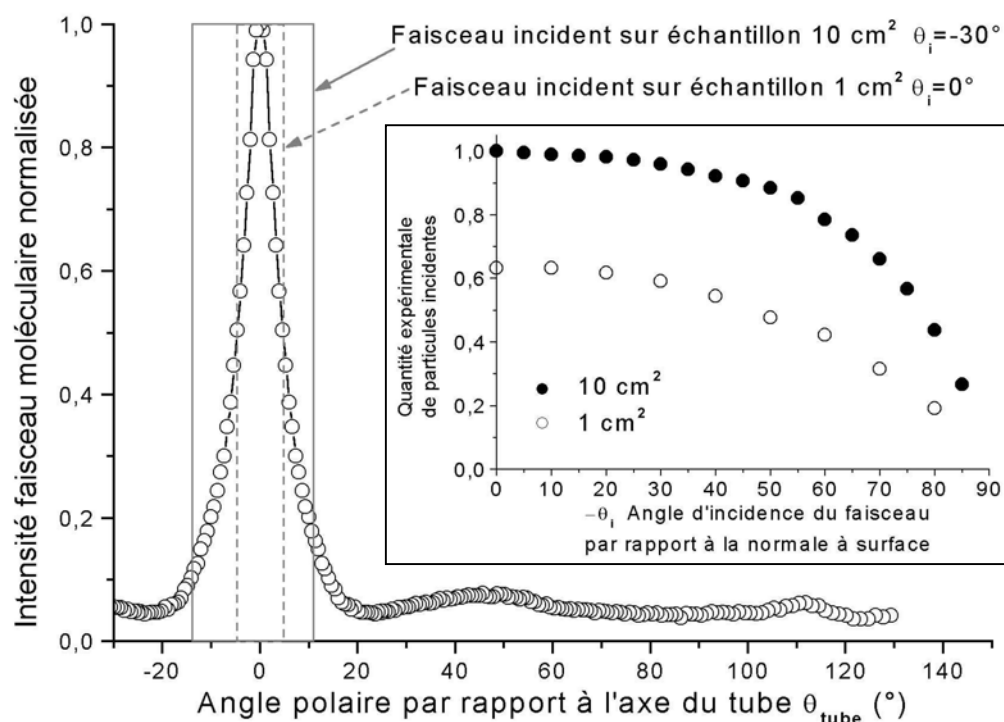


Figure IV. 5 : Représentation des portions de faisceau captées par un échantillon placé à 6 cm de la source. En insert, les quantités expérimentales de particules incidentes, normalisées par rapport à l'incidence normale sur l'échantillon de 10 cm², pour les deux tailles d'échantillons dont nous disposons. Ces quantités sont calculées en intégrant le signal du faisceau incident dans la zone délimitée par les bords d'échantillon. Une de ces zones est indiquée pour chaque type d'échantillon. L'intensité du faisceau moléculaire incident représenté est reconstruite à partir de la distribution angulaire d'une seule moitié de celui-ci.

Pour un échantillon de 1 cm², une part importante du faisceau incident ne rencontre pas la surface, puisqu'en incidence normale, un faisceau de $\sim 10^\circ$ de divergence est capté entre $-4,8^\circ < \theta_{\text{tube}} < 4,8^\circ$. Par contre, pour un échantillon de 10 cm², un faisceau de particules en incidence normale est quasi-intégralement intercepté par la surface (entre $-14^\circ < \theta_{\text{tube}} < 14^\circ$). Avec un angle d'incidence de 30° , le faisceau est capté par cette surface sur $-13,9^\circ < \theta_{\text{tube}} < 10,9^\circ$ et seulement 4% de particules en moins y arrivent par rapport à un faisceau normal à la surface.

IV.C.2. – Influence sur le temps d'arrivée des particules

Comme on peut le voir sur la Figure IV. 4, la distance à parcourir pour atteindre le bord droit de l'échantillon est inférieure à celle nécessaire pour toucher le bord gauche. Le temps d'arrivée sur la surface sera donc différent pour des particules quittant le tube au même moment, mais à des angles différents.

En outre, notre méthode de hachage du faisceau induit des différences de temps d'arrivée supplémentaires. Tout d'abord, notre hacheur fonctionnant à des fréquences de l'ordre de la centaine de Hertz avec un rapport cyclique de 36%, la durée d'un paquet de particules sera de l'ordre de 3,6 ms. De plus, notre hacheur n'étant composé que d'un seul élément tournant, le sens de rotation du moteur jouera sur le temps d'arrivée. Selon l'angle avec lequel nous observons le tube, le centre des paquets de particules n'est pas émis au même moment. La *Figure IV. 6* permet de se rendre compte de ce phénomène. On observe que le faisceau à mi-hauteur s'étale sur 1,35 ms lorsqu'il est haché à 80Hz.

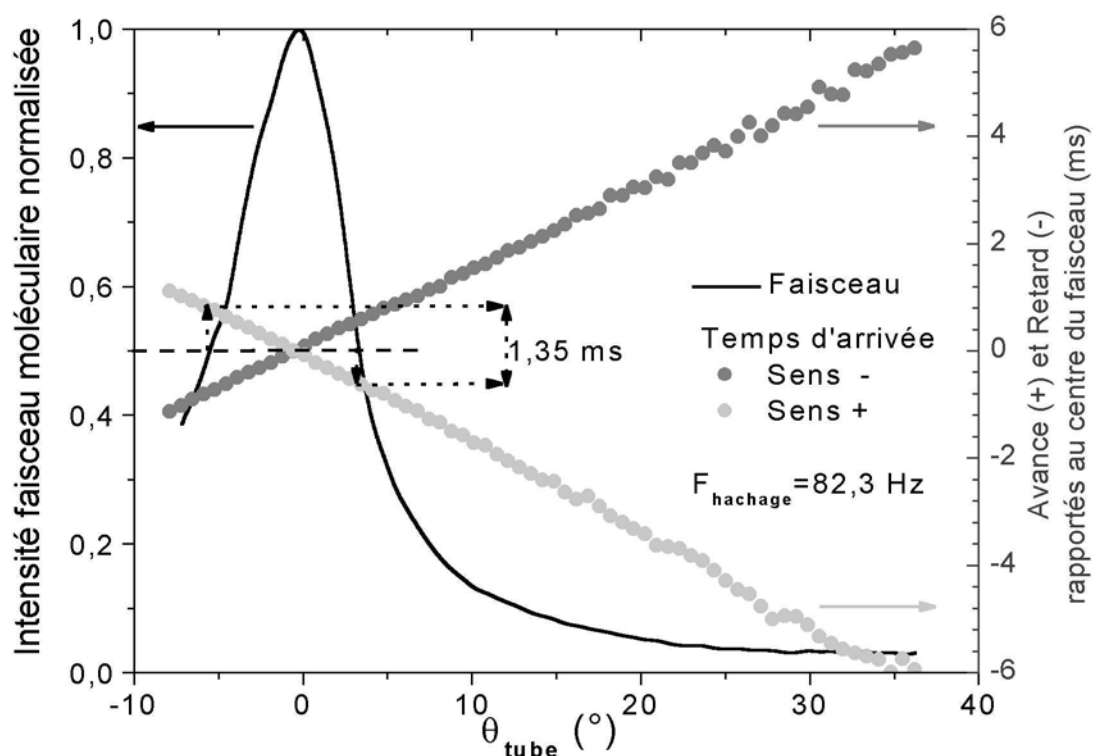


Figure IV. 6: Profils temporels d'un faisceau d'hydrogène moléculaire modulé en fonction du sens de rotation (- ou +) de la roue du hacheur.

L'ensemble de ces contributions à l'inhomogénéité temporelle d'exposition des échantillons en fonction de l'angle d'incidence est résumé sur la *Figure IV. 7*. Les variations temporelles dues aux distances « tube - bords d'échantillon » sont calculées avec les formules (3) et (4) de la *Figure IV. 4* pour des molécules d'hydrogène de vitesse thermique à 300K (1755 m.s^{-1}). Celles dues à la rotation de la roue du hacheur sont extrapolées à partir d'une régression linéaire des mesures de variation temporelle de la *Figure IV. 6*, qui nous donne le décalage d'arrivée par rapport au centre du faisceau à un angle donné, que l'on applique aux angles correspondant aux bords d'échantillons des formules (1) et (2) de la *Figure IV. 4*.

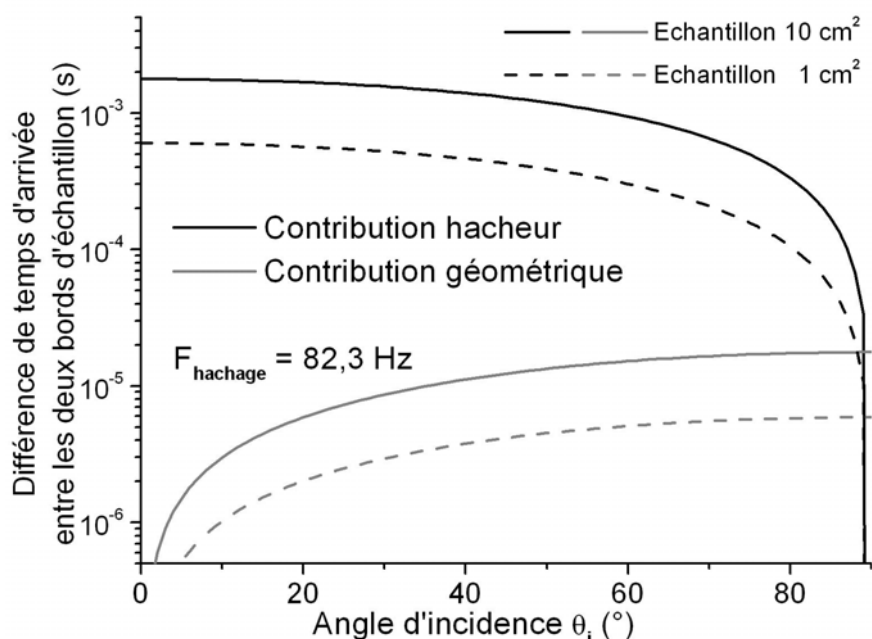


Figure IV. 7 : Les différentes contributions aux différences de temps d'arrivée des particules entre le bord droit et le bord gauche de l'échantillon, en fonction de l'angle d'incidence du faisceau.

La principale contribution à l'inhomogénéité temporelle est donc celle due à la fréquence de hachage, qui est près de deux ordres de grandeur supérieure à la contribution géométrique, si nous nous limitons à des angles d'incidence inférieurs à 60°.

Pour résumer, dans notre dispositif expérimental le temps d'arrivée des particules sur la surface est défini à la millisecondes près, voire à la centaine de microsecondes suivant la vitesse de hachage, jusqu'à des angles d'incidence de 50°-60°, avec des quantités de particules incidentes relativement constantes (variation d'une dizaine de pourcent). Nous sommes donc dans des conditions classiques d'expérience mettant en œuvre un hacheur de faisceau.

IV.D. – L'HYDROGENE MOLECULAIRE SUR H-Si(100)-2x1 A 520K

Avant de réaliser des expériences impliquant l'hydrogène atomique, nous avons effectué des études avec l'hydrogène moléculaire. Cette espèce ayant un coefficient de collage très faible sur le Si(100), même à haute température [3], nous souhaitons détecter sa réflexion sur un échantillon cristallin. Même si ce type d'expérience n'a pas, à notre connaissance, été réalisé à ce jour, nous voulons déterminer si notre dispositif expérimental est à même de distinguer un faible signal de réflexion de l'espèce moléculaire.

IV.D.1. – Première observation du faisceau réfléchi : perturbations expérimentales

Pour cela, nous utilisons un faisceau d'hydrogène moléculaire généré par la source d'hydrogène atomique éteinte sur un échantillon de Si(100)-2x1 hydrogéné à 520K placé à 6 cm du tube de la source. La pression de remplissage du capillaire est de $P_r = 6,5 \cdot 10^{-2}$ mbar ce qui correspond à une exposition de densité de flux d'environ $3 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻².s⁻¹.

Une première mesure du faisceau réfléchi est présentée sur la Figure IV. 8, accompagnée de celle du faisceau incident et du bruit de fond que celui-ci génère en l'absence de surface. Les distributions angulaires sont représentées dans le référentiel de la chambre d'expérience, où $\theta_{QMS} = 180^\circ$ est la position angulaire d'où est émis le faisceau et $\theta_{QMS} = 0^\circ$ correspond au maximum d'intensité du faisceau moléculaire mesuré en position diamétralement opposée à la source. Comme ici l'incidence du faisceau moléculaire est de 30° par rapport à la normale à la surface, la tangente à la surface se trouve à $\theta_{QMS} = 60^\circ$, et sa normale à $\theta_{QMS} = 150^\circ$.

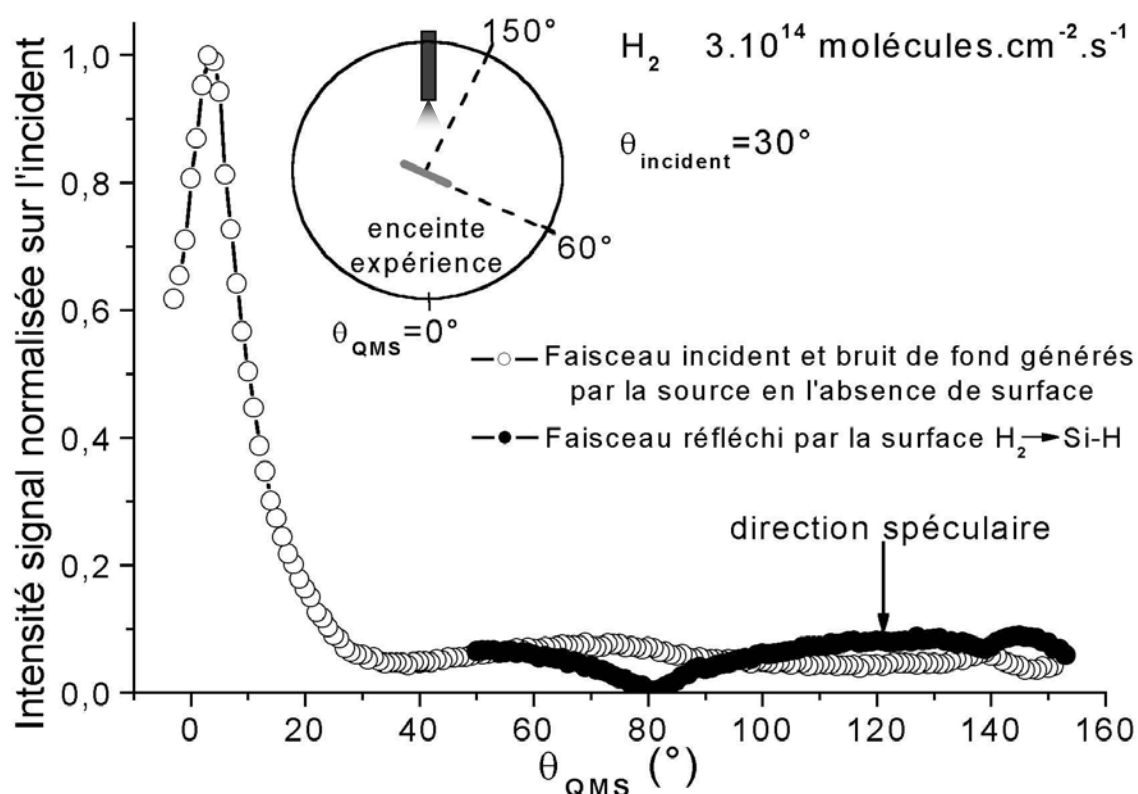


Figure IV. 8 : Intensités relatives du faisceau incident et du faisceau réfléchi. Les distributions angulaires sont présentées dans le référentiel absolu de l'enceinte d'expérience. Chaque point composant le faisceau incident est le résultat d'une moyenne de 40 acquisitions effectuées avec un amplificateur synchrone. 100 acquisitions sont nécessaires pour avoir une incertitude raisonnable sur le faisceau réfléchi.

Nous pouvons d'ores et déjà remarquer que l'intensité du signal réfléchi est faible comparée à celle du faisceau incident. Afin d'analyser les caractéristiques du faisceau réfléchi, nous représentons la zone de l'enceinte où nous étudions ce signal (*Figure IV. 9*).

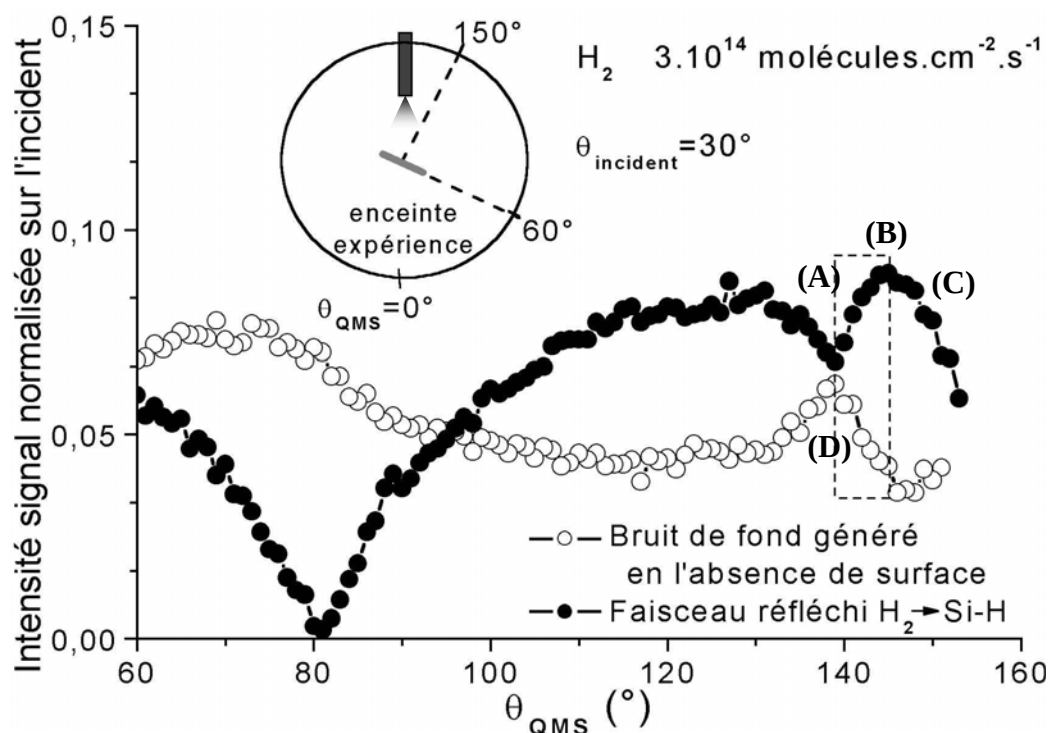


Figure IV. 9 : Observation du signal réfléchi et du signal de bruit de fond en l'absence de surface, dans le référentiel absolu de l'enceinte d'expérience. Encadrée en pointillé, la zone d'angle caractéristique de la perturbation due au disque du hacheur de faisceau.

Le signal du faisceau réfléchi semble constituer de deux composantes. La première s'étend dans la zone $\theta_{QMS} < 80^\circ$ et fera l'objet d'une analyse détaillée dans la partie IV.D.2.a.. La deuxième partie s'étend de $80^\circ < \theta_{QMS} < 150^\circ$ et présente un comportement anormal autour de $\theta_{QMS} = 140^\circ$. En effet, quelque soit l'angle d'incidence $\theta_{incident}$, on observe que le signal du faisceau réfléchi chute à partir de $\theta_{QMS} = 130^\circ$ jusqu'à $\theta_{QMS} = 140^\circ$ (A), puis remonte pour atteindre un maximum vers $\theta_{QMS} = 145^\circ$ (B) pour finalement décroître au fur et à mesure que l'on s'approche de la source d'hydrogène (C).

Un comportement anormal est aussi observé sur le bruit de fond généré par le faisceau incident en l'absence de surface, qui consiste en un pic de signal centré autour de $\theta_{QMS} = 140^\circ$ (D). La position de cette perturbation et son étalement angulaire sont équivalents à ceux observés pour le faisceau réfléchi, laissant penser qu'un objet indépendant de l'échantillon perturbe la mesure.

En représentant précisément la configuration de notre expérience on peut déterminer d'où proviennent ces perturbations (*Figure IV. 10*). Elles sont dues au passage du QMS derrière le disque du chopper. On peut s'en assurer en mesurant l'étalement angulaire caractéristique de la zone perturbée (5°) et en déduisant la taille de l'objet qui perturbe le flux émergent de la surface. Si cet objet perturbateur se trouve à 6 cm de la surface, sa taille caractéristique est de 5 mm. Or la distance séparant le centre d'une ouverture du disque hacheur du milieu du bord du disque est de 5 mm. On peut ainsi retracer l'évolution du signal réfléchi en fonction de la position du QMS. La première baisse du signal est due au passage de la fente du QMS derrière le bord du disque (A). Puis, lorsque le QMS peut apercevoir de nouveau l'échantillon par les ouvertures du disque le signal remonte (B). Enfin, le QMS passe définitivement derrière le disque du hacheur et le signal réfléchi chute de nouveau (C).

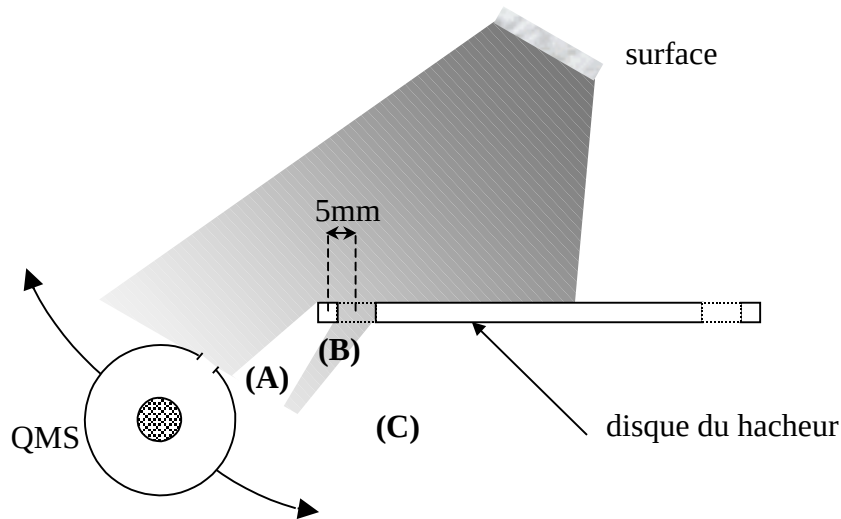


Figure IV. 10 : Perturbation sur l'intensité du signal dans la zone $\theta_{QMS} > 130^\circ$ due au passage du QMS derrière le disque du hacheur.

De la même manière, le pic de bruit de fond vers $\theta_{QMS} = 145^\circ$ peut être expliqué par un gain de signal dû à la réflexion parasite du faisceau incident sur la roue du chopper après le passage d'une ouverture. On vérifie que ces deux interprétations ne se contredisent pas par le fait qu'à $\theta_{QMS} = 145^\circ$ le signal maximum du bruit de fond est inférieur ou égal au signal minimum de faisceau réfléchi.

Par conséquent, dans un premier temps, nous ne tiendrons pas compte des mesures effectuées dans la zone de l'enceinte d'expérience au delà de $\theta_{QMS} = 130^\circ$, c'est à dire lorsque le QMS est à moins de 50° de la source d'hydrogène atomique.

Par souci de clarté dans l'analyse des distributions angulaires du faisceau diffusé, nous utiliserons à présent le référentiel relatif à l'échantillon. L'angle $\theta_f=0^\circ$ correspond à la normale à la surface, le faisceau incident arrive suivant $\theta_i=-\theta_{\text{incident}}$ et nous observons les molécules émergentes de la surface pour $\theta_f>0^\circ$. La Figure IV. 11 regroupe une distribution angulaire effectuée dans le référentiel absolu de l'enceinte d'expérience θ_{QMS} et sa transposition dans le référentiel de la surface θ_f .

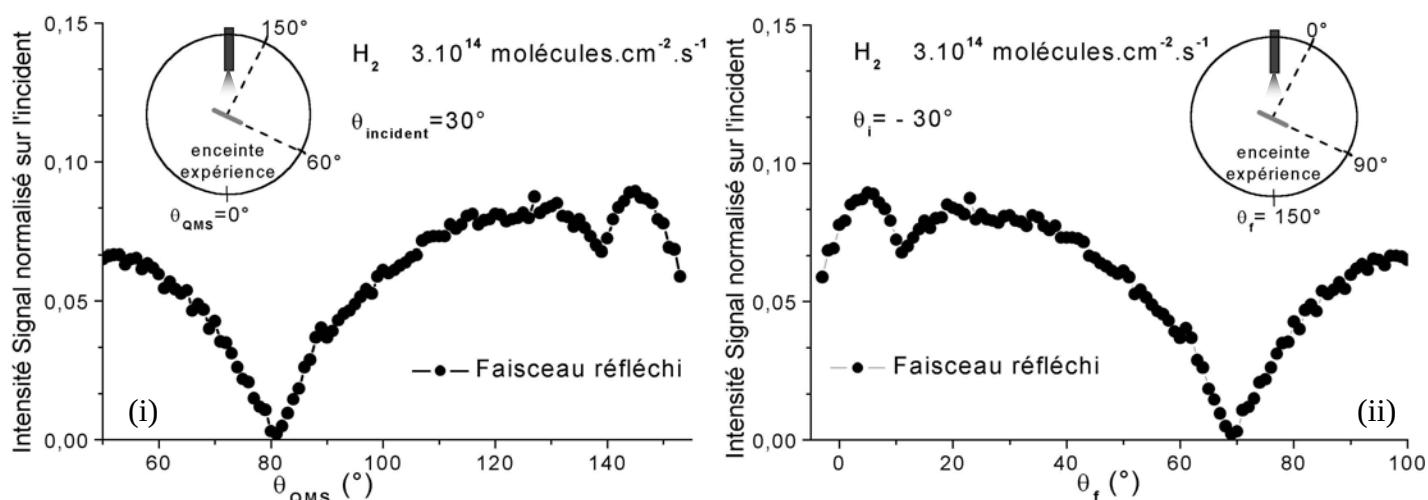


Figure IV. 11 : Représentation du faisceau réfléchi dans le référentiel absolu de l'enceinte d'expérience (i) et dans le référentiel de la surface (ii).

Une autre représentation possible des distributions angulaires est l'utilisation des référentiels polaires. La Figure IV. 12 utilise ces référentiels pour le faisceau émis par la source, et le flux de molécules émergentes de la surface. On distingue ainsi sans difficulté la directivité du faisceau incident, et l'étalement spatial du flux diffusé par la surface.

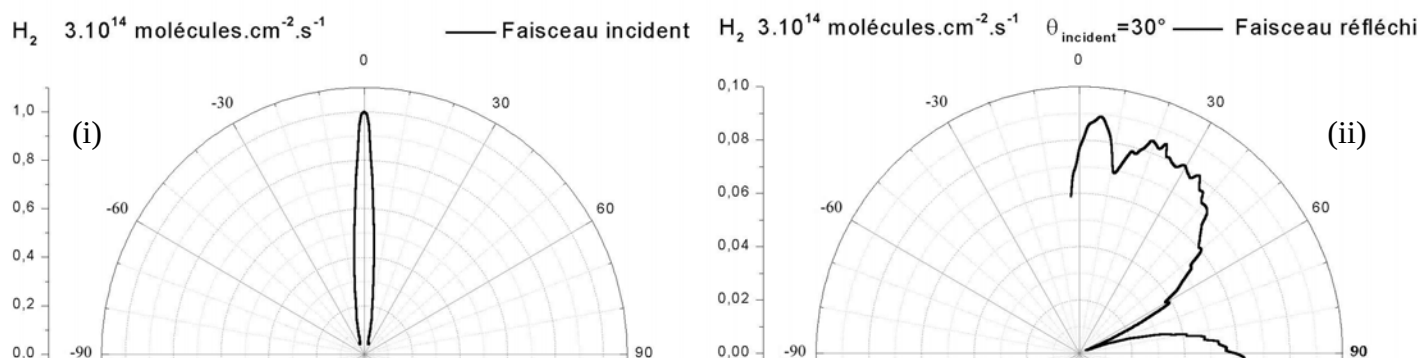


Figure IV. 12 : Représentation du faisceau incident dans le référentiel polaire du tube (i) et du faisceau réfléchi dans le référentiel polaire de la surface (ii).

IV.D.2. – Interprétation du signal de diffusion de H₂

Lorsque l'on observe le faisceau réfléchi dans la *Figure IV. 11(ii)* et la *Figure IV. 12(ii)*, il semble apparaître deux composantes. La première composante s'étend de $\theta_f=0^\circ$ à $\theta_f=70^\circ$, et la deuxième composante s'étend de $\theta_f=70^\circ$ à $\theta_f=100^\circ$. Cette dernière a la particularité de ne pas présenter de discontinuité de signal lors du passage du QMS derrière la surface ($\theta_f>90^\circ$), elle ne semble donc pas provenir de celle-ci. Avant de porter un jugement définitif, nous étudions plus précisément cette partie de la distribution angulaire.

IV.D.2.a. – Analyse des différentes contributions au signal de diffusion

Pour cela, nous déterminons le temps d'arrivée des molécules détectées grâce à l'information de phase délivrée par l'amplificateur synchrone. Sur la *Figure IV. 13* nous avons représenté l'intensité et la phase du faisceau réfléchi, ainsi que celles du bruit de fond généré par le faisceau incident en l'absence de surface.

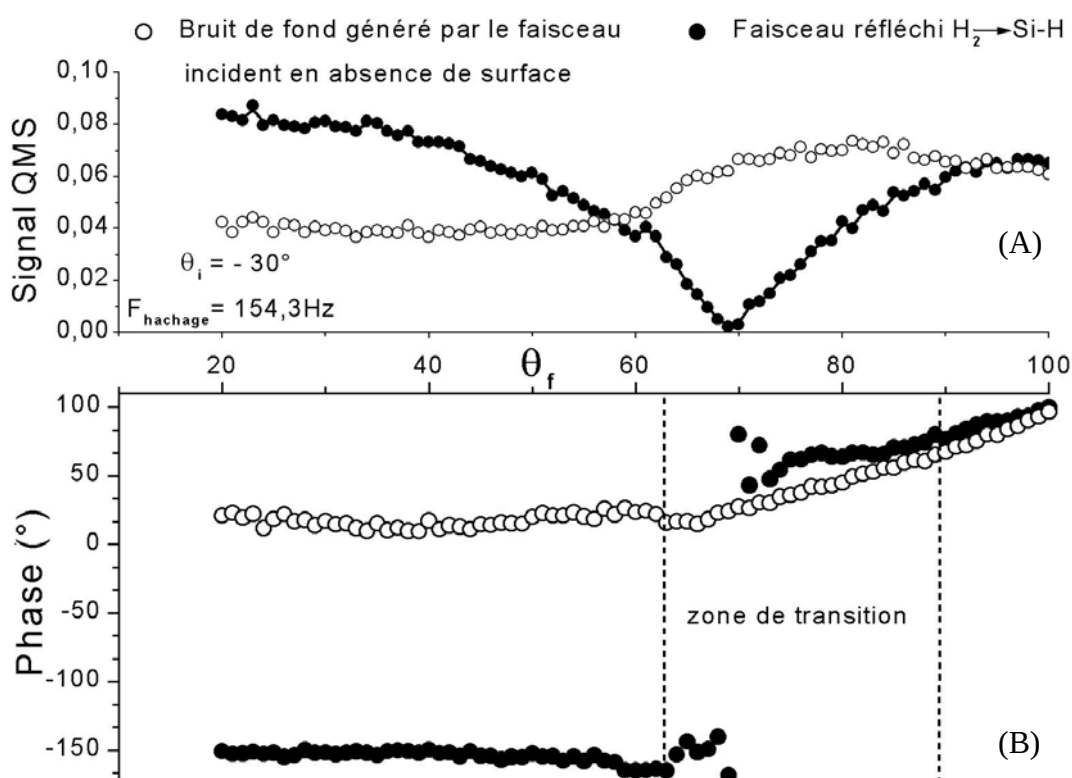


Figure IV. 13 : Temps d'arrivée (phase) des molécules apparemment réfléchies par la surface et par l'enceinte d'expérience, en rapport avec l'intensité du signal au QMS. Les deux composantes de la distribution angulaire (A) du faisceau réfléchi ont des temps d'arrivée très différents (B).

Nous observons que la composante de diffusion sur la surface qui s'étend de $\theta_f=70^\circ$ à $\theta_f=100^\circ$ a un temps d'arrivée très différent de la composante de diffusion sur la surface qui s'étend de $\theta_f=0^\circ$ à $\theta_f=70^\circ$ et la discontinuité de temps d'arrivée entre ces deux composantes correspond à la discontinuité de signal. Pour comprendre d'où provient cette discontinuité globale, il est intéressant d'étudier la phase du bruit de fond généré par le faisceau en l'absence de surface. Ce signal est composé de deux parties.

La première partie, qui s'étend dans la zone $\theta_f<70^\circ$, a une intensité et une phase très différentes de celles de la diffusion sur la surface, indiquant qu'il n'existe pas de lien entre ces signaux. De plus, cette partie du signal de bruit de fond est faible en intensité et instable en phase. Cela peut être le signe d'une perte de cohérence du temps d'arrivée des molécules qui affaiblit l'amplification synchrone, que l'on peut attribuer aux molécules ayant subies quelques réflexions sur les parois de l'enceinte en l'absence de surface (bruit de fond à faible cohérence temporelle).

La seconde partie, qui s'étend dans la zone $\theta_f>70^\circ$, est plus intense et sa phase, stable, varie régulièrement au fur et à mesure que l'on se dirige vers le centre du faisceau incident. On retrouve ici un comportement comparable à celui observé lors de la détermination des propriétés temporelles du faisceau moléculaire direct (*Figure IV. 6*). On peut donc se demander si dans cette zone, nous détectons des molécules émises par tube de la source à de grands angles. Si la quantité de ces molécules est faible comparée à celle émise dans l'axe du tube, elle peut être non négligeable comparée à la faible quantité de molécule diffusée par la surface. Les limites du faisceau émis par la source sont définies par les dimensions du bouclier thermique (*Figure IV. 14*).

L'extrémité du tube de la source n'est plus occulté par le bouclier thermique lorsque $\theta_{\text{tube}}<56^\circ$. En l'absence de surface, le QMS détecte donc les particules provenant directement du tube lorsque il se trouve à $\theta_{\text{QMS}}<83^\circ$ (cf. Annexe). Dans le référentiel de la surface en incidence $\theta_i=-30^\circ$, cette détection des bords du faisceau commencera donc à partir de $\theta_f>67^\circ$ en l'absence d'échantillon.

Or, d'après l'étude effectuée dans la partie *IV.C.1.a.*, la portion de faisceau de particules captée par le plus grand échantillon en incidence $\theta_i=-30^\circ$ s'étend jusqu'à $\theta_{\text{tube}}<11^\circ$, du côté où le QMS prend les mesures. Toutes les particules émises entre $11^\circ<\theta_{\text{tube}}<56^\circ$ passent donc à côté de l'échantillon, c'est à dire qu'en présence de la surface, nous détectons avec le QMS des particules provenant directement du tube dans la zone $67^\circ<\theta_f<130^\circ$.

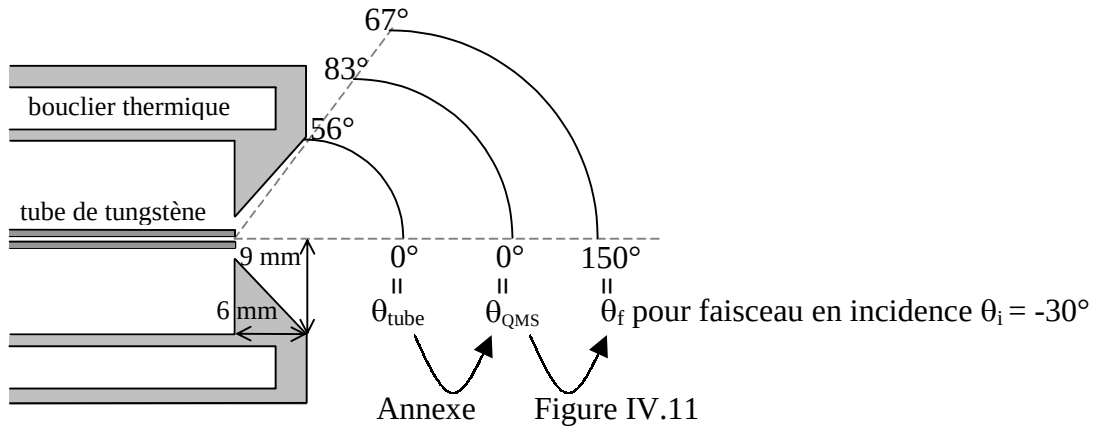


Figure IV. 14 : Schéma du bouclier thermique de la source d'hydrogène atomique permettant de déterminer dans quelles zones de l'enceinte d'expérience nous détectons le faisceau émis par le tube. Les changements de référentiel prennent en compte le retrait de la source par rapport à l'axe de rotation du QMS (Annexe) et l'orientation de la surface (Figure IV. 11.).

Lors de la réalisation d'une distribution angulaire du faisceau réfléchi par une surface à 30° d'incidence, la composante de diffusion mesurée au delà de $\theta_f=67^\circ$, contient donc une contribution des particules issues directement du tube et passant à côté de l'échantillon.

Cependant, si on peut remarquer que la transition entre les deux composantes de diffusion semble bien marquée sur les courbes d'intensités (Figure IV. 13 (A)), en ce qui concerne les phases, cette transition entre les composantes est moins nette (Figure IV. 13 (B)).

A partir de $\theta_f>63^\circ$, la phase de la composante aux angles $\theta_f<70^\circ$ n'est plus constante ; sa valeur augmente légèrement sur une dizaine de degrés d'incidence, et change brusquement de valeur pour $\theta_f=70^\circ$. Quant à la composante aux angles $\theta_f>70^\circ$, sa phase varie fortement sur les cinq premiers degrés, puis se stabilise sur une quinzaine de degrés avant d'avoir une phase identique à celles des particules émises par le tube aux grands angles.

Cette zone de transition qui s'étend de $63^\circ<\theta_f<90^\circ$ peut être, en partie, due au fait que l'angle limite de coupure n'est pas défini très précisément à $\theta_{\text{tube}}=56^\circ$ puisque le tube dans la tête de dissociation n'est pas parfaitement centré et que les bords du bouclier thermique sont irréguliers à cause du cordon de soudure. Mais cela ne peut pas expliquer une telle étendue de la zone perturbée. Ainsi, dans la partie de la zone de transition $67^\circ<\theta_f<90^\circ$, il peut y avoir une superposition du signal de diffusion par la surface et du signal provenant directement du tube. Comme ces deux contributions ont des phases très différentes, l'amplification synchrone devient moins efficace, ce qui explique que la phase est très instable et que l'intensité mesurée dans cette composantes est plus faible que celle due aux particules provenant directement du tube en l'absence de surface.

Au delà de $\theta_f=90^\circ$, aucun signal ne peut provenir de la surface et le signal mesuré pour $\theta_f>90^\circ$ en présence de surface est équivalent en intensité et en phase à la détection des molécules émises par le tube aux grands angles en l'absence de surface.

Enfin, pour comprendre la zone de transition dans la partie $63^\circ<\theta_f<67^\circ$, nous observons en détail les caractéristiques de la distribution angulaire pour deux d'échantillons de tailles différentes (Figure IV. 15).

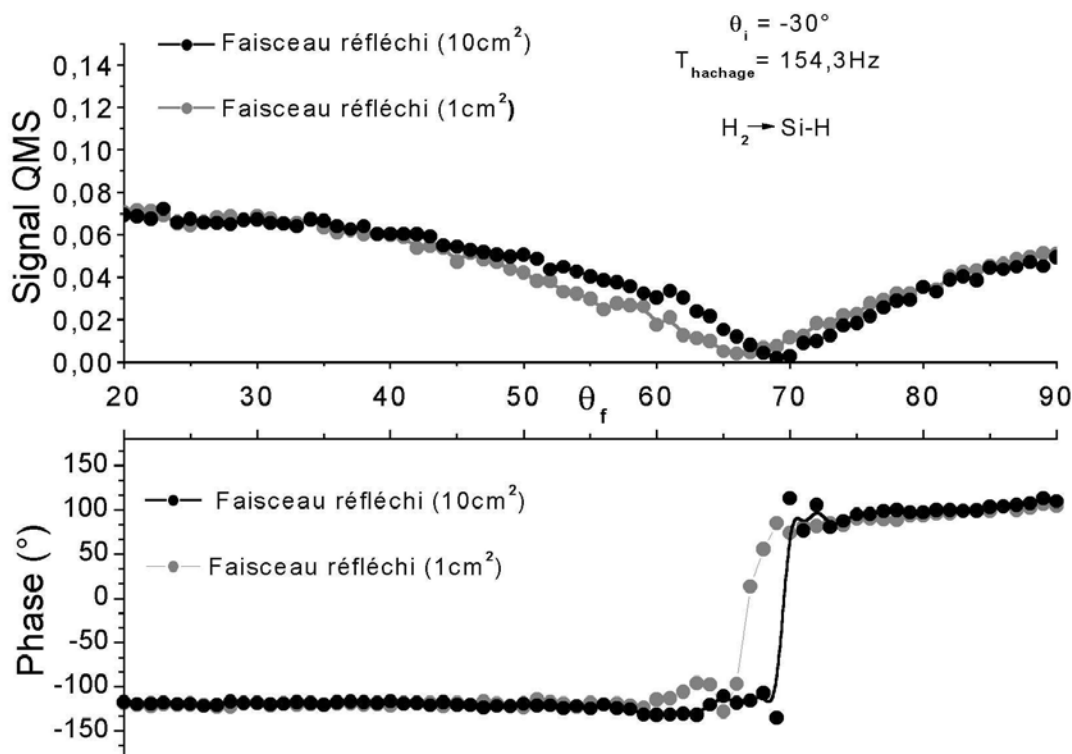


Figure IV. 15 : Variation de l'intensité et du temps d'arrivée (phase) des deux composantes en fonction de la taille de l'échantillon utilisé pour un même angle d'incidence.

On note que plus l'échantillon est petit, plus la zone de transition s'étale vers les petits θ_f , que ce soit en intensité ou en phase : la phase devient instable pour l'échantillon de 1 cm^2 dès $\theta_f \sim 57^\circ$, diminuant d'autant plus tôt l'intensité du signal des molécules diffusées. Nous pensons que cela correspond au fait que dans le cas de l'échantillon de 1 cm^2 , la surface et le porte-échantillon captent moins de faisceau que la surface de 10 cm^2 , et donc que le bruit de fond possédant une faible cohérence temporelle, devient un peu plus intense. Ce bruit de fond renforcé est susceptible de légèrement perturber la mesure du faisceau diffusé par la surface, ce qui se traduit par un glissement précoce de la phase de cette composante et par la diminution prématurée de son intensité. Dorénavant, nous utiliserons toujours un échantillon de 10 cm^2 pour minimiser ces perturbations.

IV.D.2.b. – La composante de diffusion ($\theta_f < 70^\circ$ pour $\theta_i = -30^\circ$)

Sur la *Figure IV. 13 (B)*, nous avons vu que la composante de diffusion aux angles $\theta_f < 70^\circ$, a une intensité et une phase différentes de celles du bruit de fond en l'absence de surface. Compte tenu de cette propriété et de l'analyse précédente, nous pouvons attribuer cette composante aux seules molécules ayant interagi avec la surface. Pour avoir une idée du type d'interaction que ces molécules ont subi, nous comparons le temps d'arrivée des molécules diffusées par la surface avec le temps d'arrivée des molécules émises dans l'axe de la source (*Figure IV. 16*). Comme l'axe de rotation du QMS est dans le plan de la surface de silicium, la distance parcourue par les molécules dans ces deux configurations est la même.

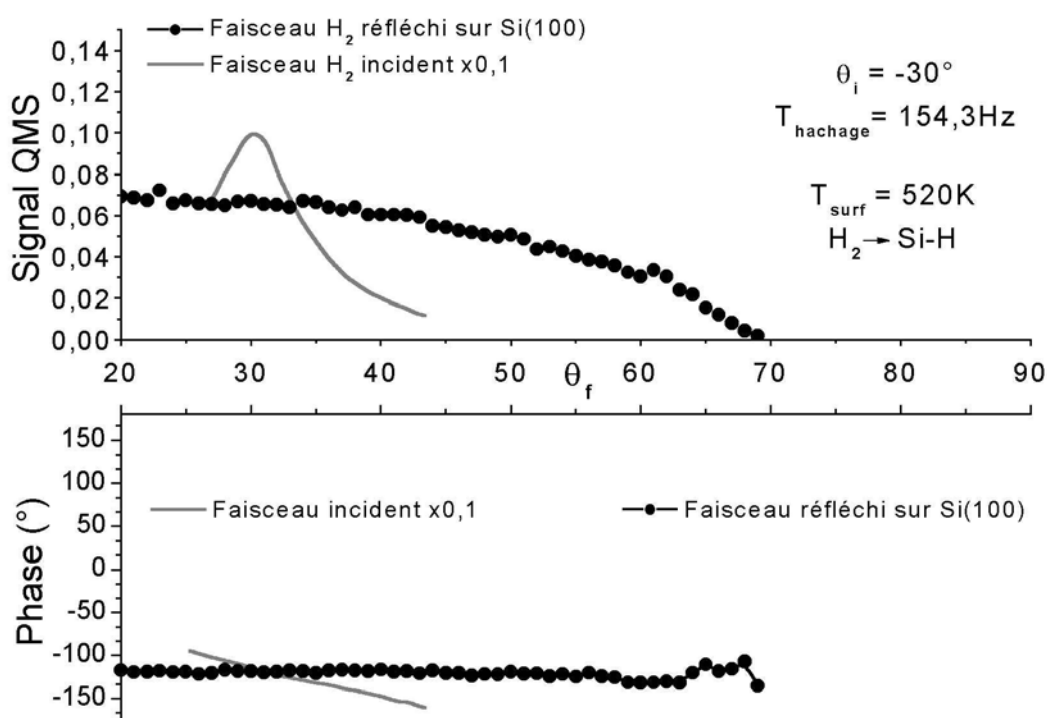


Figure IV. 16 : Temps d'arrivée (phase) des molécules du faisceau incident et des molécules réfléchies par un échantillon de Si(100) hydridé, pour une même distance de parcours. Le faisceau incident et sa phase sont représentés sur la position de réflexion spéculaire.

On constate que la phase de la composante de diffusion est constante pour $\theta_f < 63^\circ$ et correspond à celle du centre du faisceau de particules, là où le flux est maximal, à l'incertitude près de $\pm 2,5^\circ$ sur la phase. Etant donné cette incertitude et le fait que le faisceau incident est haché à $\sim 150\text{Hz}$, nous déterminons une limite supérieure pour le temps de résidence d'environ $\sim 100\mu\text{s}$, qui correspond à la limite de résolution de la méthode.

Compte tenu de ce court temps de résidence, nous pouvons exclure tout processus impliquant une chimisorption dissociative suivie d'une désorption recombinative, ce qui est cohérent avec le coefficient de collage négligeable de l'hydrogène moléculaire sur les surfaces de silicium à la température considérée [3].

Les molécules d'hydrogène émises par la surface sont donc soit issues de la réflexion inélastique sur la surface, soit issues d'un processus de piégeage/désorption dans un puits de physisorption.

Afin de déterminer lequel de ces deux derniers processus entre en jeu, nous devons étudier plus précisément la forme de la distribution angulaire des molécules diffusées en fonction de l'angle d'incidence.

Afin de mieux visualiser l'aspect général de celles-ci nous conservons le signal diffusé qui traverse la roue du hacheur par ses ouvertures (*Figure IV. 10 (B)*). Nous avons ainsi accès à la quantité de molécules émises aux environs de la normale à la surface (*Figure IV. 17*).

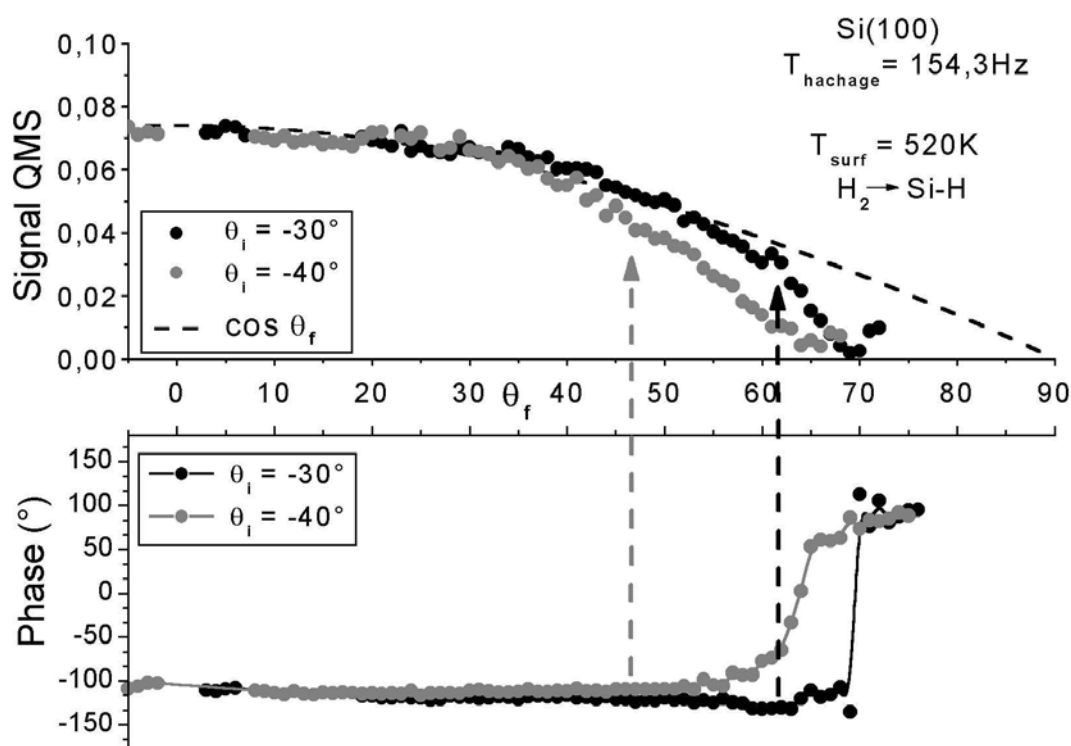


Figure IV. 17 : Distribution angulaire (détection aux travers des ouvertures de la roue du chopper comprise) et temps d'arrivée (phase) des molécules diffusées pour deux angles d'incidence différents. Les flèches pointillées indiquent le début des zones de transitions.

Lorsque l'incidence du faisceau moléculaire passe de $\theta_i = -30^\circ$ à $\theta_i = -40^\circ$, nous notons que les distributions angulaires des molécules diffusées par la surface restent toujours très étalées. De plus, elles semblent centrées autour de $\theta_f = 0^\circ$. Enfin, comme nous n'observons pas de déplacement de la distribution angulaire vers la direction spéculaire, la réflexion inélastique ne semble pas être la cause du signal de diffusion que nous mesurons. Nous pouvons alors conclure qu'un processus de piégeage/désorption est certainement à l'origine du phénomène observé.

Pour s'en convaincre, nous représentons sur la *Figure IV. 17* un ajustement en $\cos\theta_f$, caractéristique d'un processus de piégeage/désorption avec accommodation des molécules sur la surface.

Dans le cas de l'incidence $\theta_i = -30^\circ$, l'ajustement est bon sur $5^\circ < \theta_f < 63^\circ$, c'est à dire sur toute la zone de mesure valide, hors zone de transition où les perturbations, dues à la détection des molécules émises par le tube aux grands angles et au bruit de fond à faible cohérence temporelle, se font sentir.

Pour une incidence $\theta_i = -40^\circ$, l'ajustement est bon sur $-5^\circ < \theta_f < 47^\circ$. Au delà, le signal mesuré est plus faible que celui attendu.

Cependant, il faut rappeler que la zone de transition est définie dans le référentiel absolu de la chambre d'expérience. Auparavant, nous l'avons décrite dans le référentiel de la surface en incidence $\theta_i = -30^\circ$ comme débutant à $\theta_f \sim 60^\circ$. Dans le référentiel de la surface à $\theta_i = -40^\circ$ d'incidence, cette zone de transition commencera donc à $\theta_f \sim 50^\circ$, ce qui est relativement proche de l'angle à partir duquel l'ajustement en cosinus dévie de la composante diffuse. De plus, à $\theta_i = -40^\circ$, la portion de signal captée par la surface diminue donc le signal de bruit de fond à faible cohérence temporelle augmente. Ceci pourrait expliquer que la zone de transition pour $\theta_i = -40^\circ$ semble plus importante que celle à $\theta_i = -30^\circ$ et commence 3° avant $\theta_f \sim 50^\circ$.

Enfin, une méthode complémentaire pour déterminer si l'accommodation est totale ou partielle serait de mesurer précisément la vitesse des molécules d'hydrogène désorbantes de la surface.

IV.E. – L'HYDROGENE ATOMIQUE SUR H-Si(100) -2x1 A 520K

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, il n'existe que deux études dynamiques sur le système H/Si. Leur utilité pour la compréhension des mécanismes mis en jeux lors de l'abstraction des espèces adsorbées n'est pourtant plus à démontrer, ce genre d'expérience ayant permis la compréhension des systèmes H/métaux [4, 5].

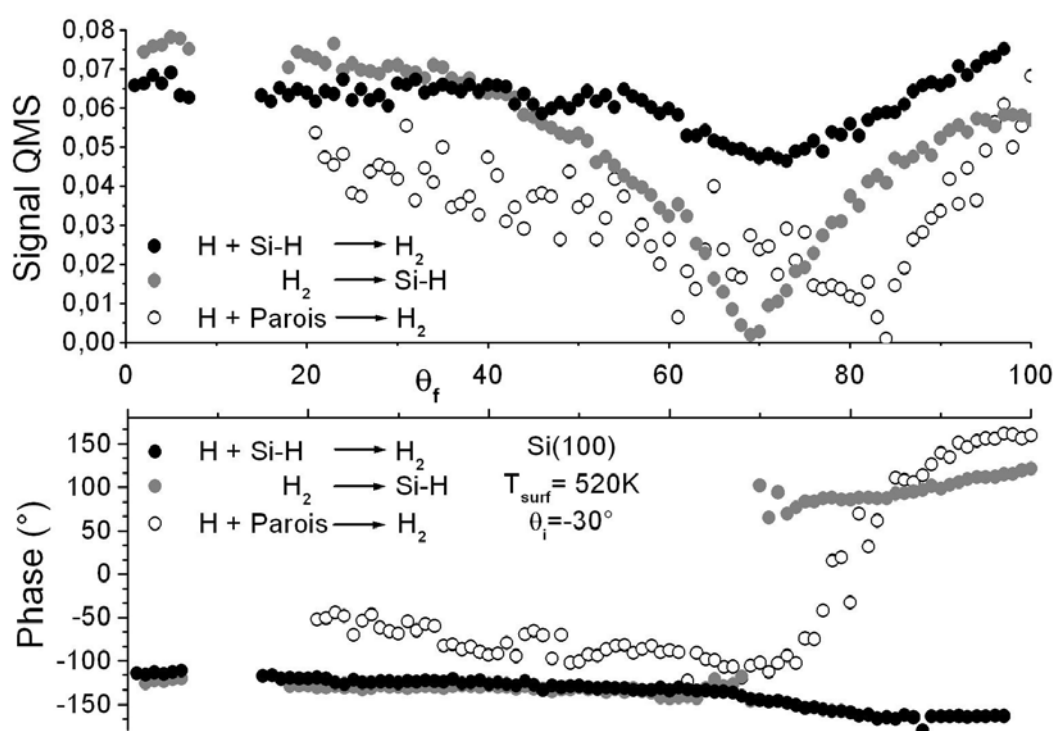
IV.E.1. – Distribution angulaire des molécules issues de l'interaction de l'hydrogène atomique avec le silicium hydrogéné Si(100)-2x1

Afin d'avoir accès aux mécanismes mis en jeux lors de l'extraction d'atomes adsorbés sur une surface, on utilise en général les isotopes des espèces considérées. Dans le cadre de notre étude, nous serions donc amenés à utiliser le deutérium pour distinguer la réaction d'abstraction ($D + Si-H \rightarrow HD + Si\cdot$) de la réaction de désorption induite par collision ($D + 2Si-H \rightarrow Si-D + Si + H_2$).

Cependant, le temps caractéristique de ce type d'expérience est de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de secondes. En effet, pour un flux d'atomes de deutérium incident de $0,1 \text{ ML.s}^{-1}$ et une probabilité d'abstraction de 0,4 [22] équivalente au coefficient de collage, le remplacement d'une couche d'hydrides par une couche de deutérides se fait en un peu plus d'une dizaine de secondes.

Or, le temps nécessaire à la réalisation d'une distribution angulaire avec notre dispositif expérimental est bien supérieur à la minute et nous utilisons des flux atomiques d'environ $0,5 \text{ ML.s}^{-1}$. Par conséquent, nous ne pouvons pas mesurer la distribution angulaire des molécules d'hydrogène deutéré issues de l'abstraction de l'hydrogène adsorbé par des atomes de deutérium incident, ni la distribution angulaire des molécules d'hydrogène issues de la désorption induite par collision.

Notre expérience consiste donc à soumettre une surface préalablement hydrogénée de Si(100)-2x1 à un flux d'hydrogène atomique, et à mesurer la distribution angulaire des molécules d'hydrogène issues à la fois de l'abstraction et de la désorption induite par collision. La *Figure IV. 19* présente le résultat de cette mesure.



IV.E.1.a. – Analyse des résultats

Nous observons d'ores et déjà que la distribution angulaire due à la recombinaison de l'hydrogène atomique sur l'hydrogène adsorbé est différente de celle due à la diffusion de l'hydrogène moléculaire sur la surface et de celle due à la recombinaison de l'hydrogène atomique sur les parois de la chambre d'expérience en l'absence de surface.

La distribution angulaire des molécules issues de la recombinaison de l'hydrogène atomique incident sur l'hydrogène atomique adsorbé peut être divisée en deux parties. La première qui s'étend pour les $\theta_f > 65^\circ$ présente une brève baisse d'intensité suivit d'une croissance continue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du faisceau incident. Cette croissance se poursuivant au delà de $\theta_f > 90^\circ$, cette composante semblerait donc ne pas provenir uniquement de la surface. Elle pourrait être perturbée par la détection directe du faisceau incident comme dans le cas de la diffusion de l'hydrogène moléculaire.

Etant donné que ce spectre est réalisé avec le QMS réglé sur la masse de l'hydrogène moléculaire, nous détectons aussi dans cette zone la recombinaison de l'hydrogène atomique sur les parois de la tête d'ionisation du QMS.

L'étude de la phase de la distribution angulaire des molécules issues de la recombinaison des atomes incidents confirme cette interprétation puisqu'elle varie aussi à partir de $\theta_f > 65^\circ$. On peut observer sur la *Figure IV. 19* que cette phase décroît très lentement sans pour autant prendre la valeur de la phase des atomes issus du tube aux grands angles mesurée en l'absence de surface. Cependant, il faut rappeler que la phase est définie modulo 360° , et donc que la phase des atomes émis sur l'extérieur du faisceau mesurée à 170° peut aussi avoir la valeur -190° . Et dans ce cas, la phase des molécules issues de la recombinaison des atomes incidents tendrait, au delà de $\theta_f > 65^\circ$, vers la phase du bord du faisceau incident modulo 360° . Cette tendance a déjà été observée (non représenté) lors de nos études sur la diffusion du faisceau moléculaire présentées dans le paragraphe précédent.

Nous analysons maintenant la deuxième partie de la distribution angulaire qui s'étend en deçà $\theta_f < 65^\circ$. Sa phase est d'une part constante et d'autre part diffère en valeur de celle des molécules issues de la recombinaison sur les parois de l'enceinte d'expérience en l'absence de surface. Cette deuxième propriété prouve que la contribution à cette partie de la distribution provient uniquement de la recombinaison de l'hydrogène atomique incident avec les atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface de silicium.

Avant de discuter plus en détail le comportement de la distribution angulaire, il faut rappeler que le degré de dissociation de la source d'hydrogène atomique utilisé lors de cette expérience n'est pas de 100%, mais de 97%. Quelques molécules d'hydrogène moléculaire arrivent donc sur la surface et se réfléchissent, contribuant ainsi au signal mesuré, leurs temps d'arrivée étant équivalents à ceux des molécules issues de la recombinaison des atomes incidents, avec notre résolution temporelle.

Nous sommes amenés à soustraire au signal brut, l'intensité correspondant à 3% du signal de diffusion du moléculaire compris entre $\theta_f = 0^\circ$ et $\theta_f = 65^\circ$. La *Figure IV. 20* représente ce signal corrigé où nous avons aussi retiré la partie de signal correspondant partiellement à la détection partielle du faisceau incident.

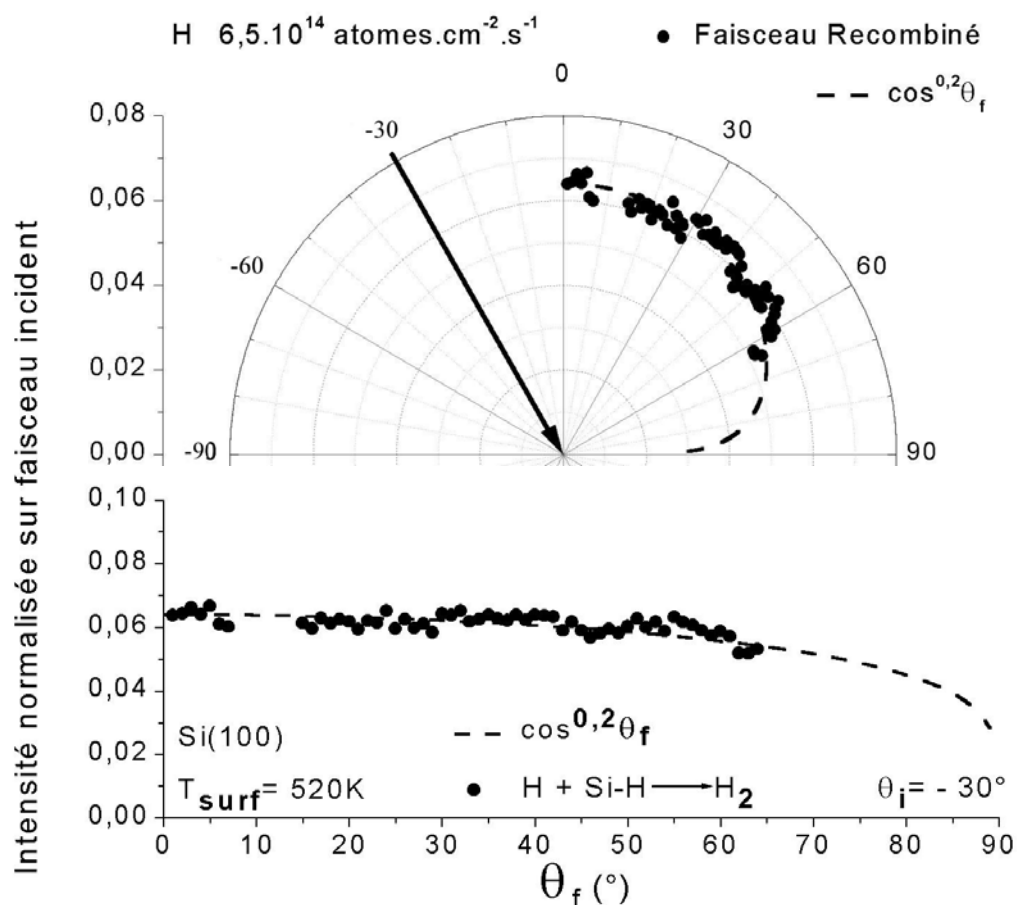


Figure IV. 20 : Distribution angulaire des molécules d'hydrogène issues de l'abstraction et de la désorption induite par collision d'atomes d'hydrogène, corrigée de la faible contribution des molécules incidentes non dissociées et se réfléchissant sur la surface.

Notre expérience nous montre que les molécules issues de l'extraction des atomes d'hydrogène adsorbés par les atomes d'hydrogène incidents désorbent de la surface sans direction préférentielle entre $0^\circ < \theta_f < 65^\circ$, avec une distribution remarquablement monotone. Cette distribution angulaire peut être ajustée par une fonction $\cos^n \theta_f$ avec $n < 0,2$, la légère décroissance de signal pour $\theta_f > 55^\circ$ suggérant que $n = 0,2$.

IV.E.1.b. – Interprétation des résultats

Intéressons-nous tout d'abord, au système H_2 -H/Cu, le plus étudié à ce jour. Alors que les molécules issues de la désorption recombinative d'atomes adsorbés sur le cuivre ont des distributions angulaires très fortement piquées vers la normale à la surface (ajustée par $\cos^n \theta$ où $10 < n < 14$) indépendantes de l'espèce isotopique considérée [6], les molécules issues de l'abstraction par des atomes incidents ont des distributions angulaires plus étalées, dépendantes de l'isotope incident (H : $n = 8$, D : $n = 4$) [7].

La distribution angulaire de la désorption recombinative fortement piquée suivant la normale à la surface de cuivre est due au moment cinétique normale acquis par la molécule lors de sa formation dans le puits de chimisorption du cuivre. L'énergie cinétique acquise par ces molécules correspond à la barrière d'activation de l'adsorption dissociative de H_2 sur Cu [8].

La distribution angulaire des molécules issues de l'abstraction est plus étalée que celle issue de la désorption recombinative puisqu'une partie de la composante de vitesse parallèle à la surface des atomes incidents est conservée. Le deutérium incident possédant plus de moment cinétique ($p^2=2mE$) que l'hydrogène incident, la dissipation de sa composante parallèle à la surface par la corrugation de surface est moins efficace [9, 10]. La distribution angulaire des molécules issues du deutérium incident est donc plus étalée et asymétrique, une composante spéculaire apparaissant même pour des atomes de deutérium incidents de 0,3 eV [7].

La corrugation de surface favorise donc le mécanisme d'atome chaud [11], par rapport au mécanisme d'Eley-Rideal. Ainsi, l'atome incident est transféré dans un état permettant une certaine mobilité sur la surface où il subit de multiples collisions avant de s'adsorber ou de réagir avec une espèce adsorbée pour former une molécule désorbante.

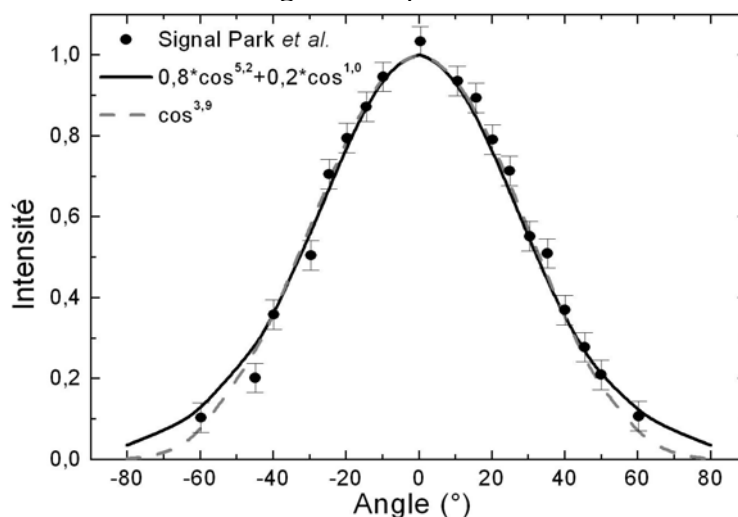
Pour le Si(100), la distribution angulaire des molécules issues de la désorption recombinative, réalisée par Park *et al.* [12], dépend du taux de couverture Θ . Pour une couverture de $\Theta=0,6ML$, la distribution peut être décrite par une fonction $\cos^n\theta$ où $n=5,2$, alors que pour une couverture de $\Theta=1ML$ la distribution est décrite pareillement mais avec un exposant n plus faible, $n=3,9$. Nous avons vu dans le Chapitre I.D.3.b., qu'à ces deux taux de couvertures semblent correspondre des mécanismes de désorption différents [13].

Pour $\Theta<0,8ML$, les mécanismes intra-dimère et inter-dimères $2H$ participent à la désorption. Comme ces mécanismes ont des barrières d'activation à l'adsorption de $\sim 0,7$ eV, un moment cinétique normal à la surface est conféré aux molécules désorbantes et donc une distribution angulaire fortement pointée est attendue. Si l'énergie cinétique mesurée par Namiki *et al.* [14] est bien excitée pour $\Theta<0,8ML$, la distribution mesurée par Park *et al.*, et confirmée par Namiki *et al.*, est cependant moins piquée que celle attendue. Brenig *et al.* explique ce résultat comme une moyenne azimutale de la vraie distribution angulaire en $\cos^{11}\theta$ qui est anisotrope et orientée suivant les liaisons asymétriques du dimère de Si(100) [15].

Pour des taux de couverture $\Theta > 0,8\text{ML}$, le mécanisme inter-dimères 4H, non activé, devient prépondérant et le moment cinétique normal à la surface des molécules désorbantes doit être thermalisé, comme le confirme la mesure de Kolasinski *et al.* par désorption induite par laser (LID) [16]. Une distribution angulaire très peu pointée vers la normale à la surface est donc attendue et la distribution de Park *et al.* en $\cos^n\theta$ où $n=3,9$ confirmerait cette analyse.

Cependant, nous pensons que le résultat de cette dernière mesure de Park *et al.* n'est pas totalement caractéristique de la distribution angulaire des molécules issues du mécanisme inter-dimères 4H. En effet, cette expérience consiste à chauffer par TPD une surface couverte de $\Theta=1\text{ML}$ et à intégrer le signal provenant de la désorption des molécules à un angle donné jusqu'à ce que la surface soit propre. Les molécules sont donc issues de tous les mécanismes se déroulant entre $0\text{ML} < \Theta < 1\text{ML}$, c'est à dire des mécanismes intra-dimère, inter-dimères 2H et inter-dimères 4H. La distribution angulaire de désorption en $\cos^{3,9}\theta$ est ainsi le résultat de la superposition d'une fonction $\cos^{5,2}\theta$ caractéristique de $\Theta < 0,8\text{ML}$ et d'une fonction $\cos^x\theta$ où $x < 3,9$ caractéristique de $\Theta > 0,8\text{ML}$. A partir de ce constat, nous avons estimé la distribution angulaire qui devrait être caractéristique des taux de couverture élevés en ajustant les résultats de Park *et al.* par la fonction $0,8\cos^{5,2}\theta + (1-0,8)\cos^x\theta$ (Figure IV. 21). Nous considérons donc que la distribution angulaire en $\cos^{5,2}\theta$ est responsable de 80% des molécules ($0,0\text{ML} < \Theta < 0,8\text{ML}$) récoltées durant la TPD et que la distribution angulaire caractéristique de mécanisme inter-dimères 4H génère les 20% restants ($0,8\text{ML} < \Theta < 1,0\text{ML}$). Ainsi, la distribution angulaire des molécules issues du mécanisme inter-dimères 4H est évaluée comme suivant une distribution en $\cos^n\theta$ avec $n \sim 1$. Ce résultat est tout à fait cohérent dans le cadre du mécanisme considéré. Si l'absence de barrière d'activation sur ce chemin de désorption suggère une distribution angulaire qui tend vers $\cos^1\theta$, la présence d'une petite excitation de vibration indiquée par Brenig *et al.* [13] couplée à la forte corrugation de la surface de silicium [15] pourrait rendre cette distribution légèrement plus étroite.

Figure IV. 21 : Nouvel ajustement de la mesure de Park *et al.* prenant en compte la superposition de deux distributions angulaires due à l'existence de mécanismes activés à faible taux de couverture et de mécanisme non activé à haut taux de couverture.



Notre expérience a consisté à mesurer la distribution angulaire des molécules issues de l'abstraction de l'hydrogène adsorbé sur le Si(100)-2x1 par des atomes d'hydrogène incidents. Les probabilités d'abstraction et de collage des atomes d'hydrogène incidents sont importantes [17], si bien que lorsqu'une molécule d'hydrogène désorbe, la(les) liaison(s) pendante(s) libérée(s) sont instantanément comblée(s) par les atomes incidents. La couverture de surface est donc constamment $\Theta \geq 1,0\text{ML}$. Lors de la création des molécules d'hydrogène désorbantes, le taux de couverture étant dans la zone du régime de mécanisme inter-dimères 4H, nous pouvons considérer que ces molécules sont créées majoritairement suivant un chemin proche du mécanisme inter-dimères 4H, sans barrière d'activation significative. La distribution angulaire des molécules issues de l'abstraction devrait donc être relativement large, pouvant être décrite par une fonction en $\cos^n\theta$ où n aurait une valeur maximale $n_{\text{max}} \sim 1$.

De plus, les liaisons de la surface de silicium étant covalentes, la corrugation de surface doit être grande. La dissipation de la composante parallèle à la surface du moment cinétique des atomes incidents doit donc être relativement importante, comme l'atteste l'absence de lobe non symétrique par rapport à la normale à la surface dans notre distribution angulaire. Cependant, cette dissipation est partielle et les atomes incidents conservent une part de cette composante parallèle qui va élargir la distribution des molécules désorbantes issues de l'abstraction par rapport à celle issues de la désorption recombinative. La distribution angulaire résultante devrait donc pouvoir être décrite par une fonction $\cos^n\theta$ où $n < 1,0$. Celle que nous avons mesurée est remarquablement étalée jusqu'à $\theta_f < 60^\circ$, le processus d'Eley-Rideal semble être minoritaire. Si l'on ajuste notre mesure avec une fonction en $\cos^n\theta$, nous avons $n < 0,2$. Comme on pouvait l'attendre, cette distribution angulaire est plus large que celle de la désorption recombinative, mais son extension spatiale est exceptionnelle. En effet, une telle valeur de $n < 1$ est attendue pour des particules s'adsorbant sur un système non activé indirect, assisté par précurseur [18].

Au taux de couverture auquel notre expérience a lieu, le mécanisme inter-dimères 4H prépondérant est bien non activé. De plus, l'hydrogène incident dissipe son énergie sur la surface en subissant de nombreuses collisions avant de réagir ou de se thermaliser, ce qui est caractéristique d'un état précurseur. Nous pouvons donc interpréter notre distribution angulaire ajustée par une fonction $\cos^n\theta$ avec $n < 1$, par une recombinaison de l'atome d'hydrogène incident localisée sur deux dimères adjacents à l'intérieur d'une colonne de dimères, après de multiples collisions.

Lors de sa création, la molécule d'hydrogène désorbante passe par un état intermédiaire semblable à celui qui caractérise le mécanisme inter-dimères 4H, qui permet de passer de deux dimères adjacents passivés à deux dimères adjacents à moitié passivés, possédant chacun une liaison pendante très réactive, au cours d'un processus non activé.

IV.E.1.c. – Proposition de mécanismes

A partir de notre interprétation, nous pouvons proposer des mécanismes de réactions qui impliquent des collisions de l'atome incident sur la surface et le passage par un état intermédiaire de type inter-dimères 4H (*Figure IV. 22*). Ces mécanismes sont décrits dans le cadre d'expériences isotopiques et génèrent les différents isotopes de la molécule d'hydrogène (H_2 , HD, D_2) observés lors d'expériences cinétiques de remplacement isotopique [19].

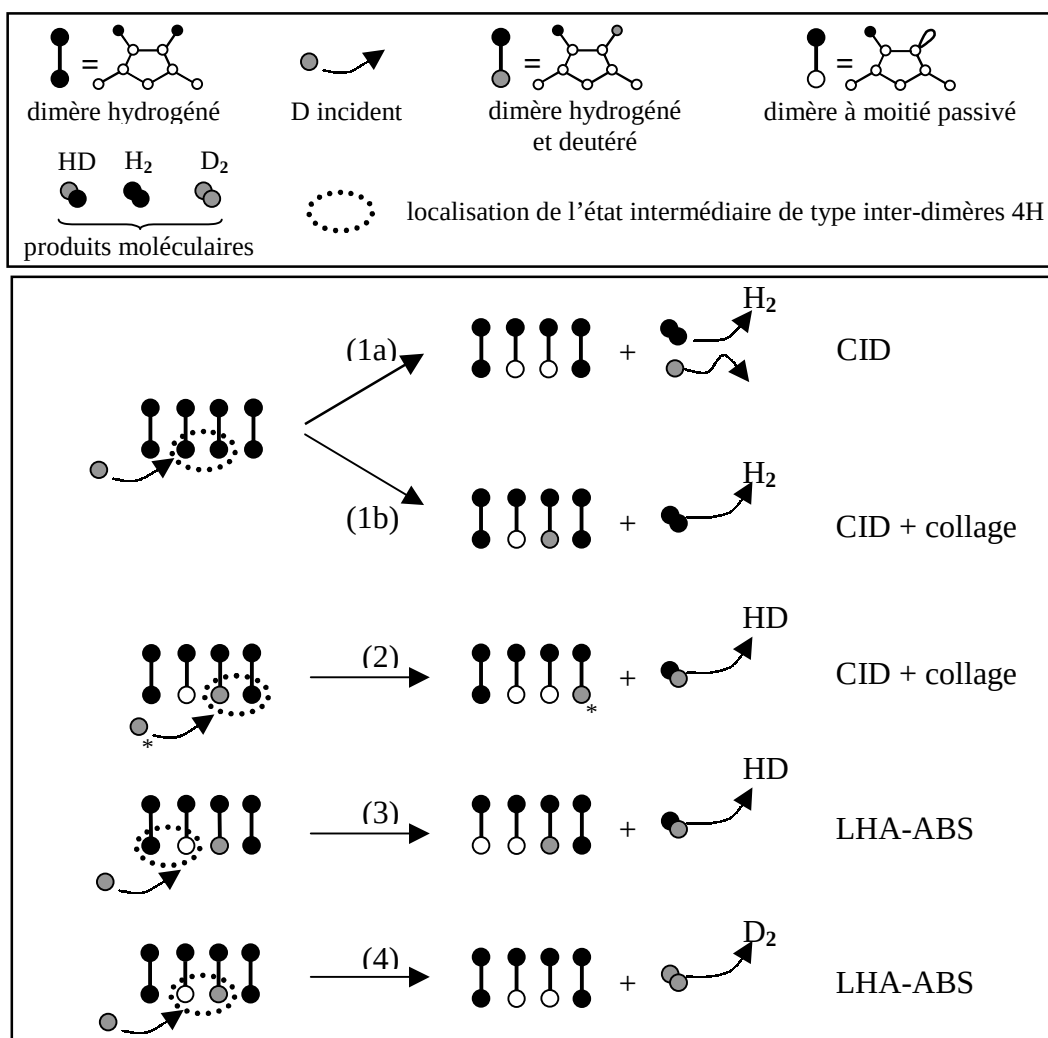


Figure IV. 22 : Mécanismes de réactions proposés impliquant des collisions de l'atome incident sur les adsorbats (CID) et des recombinaisons localisées sur une liaison pendante (LHA-ABS). La molécule est générée dans une colonne de dimère sur deux dimères adjacents, l'état intermédiaire étant semblable à celui du mécanisme de type inter-dimères 4H.

Considérons une surface hydrogénée de H-Si(100)-2x1 sur laquelle arrive un atome de deutérium. Cet atome entre en collision avec un hydrogène préadsorbé et y transfère une grande part de son énergie cinétique. L'hydrogène préadsorbé excité peut se recombinaison avec un hydrogène situé sur un dimère voisin dans la même colonne de dimères pour former une molécule d'hydrogène désorbante en passant par un état intermédiaire similaire à celui du mécanisme inter-dimère 4H. Le deutérium incident pourra quant à lui migrer ailleurs sur la surface (*Figure IV. 22(1a)*) ou bien s'adsorber sur une des deux liaisons pendantes nouvellement libérées (*Figure IV. 22(1b)*). Ce premier mécanisme est une désorption induite par collision (CID) suivi ou non par un collage. Ensuite un second deutérium incident peut induire une nouvelle CID entre un hydrogène préadsorbé et un deutérium nouvellement adsorbé (*Figure IV. 22(2)*) pour générer une molécule d'hydrogène deutéré désorbante. Un autre type de mécanisme peut impliquer un deutérium incident arrivant au voisinage d'une liaison pendante qui va arracher un hydrogène préadsorbé localisé sur un dimère voisin dans la même colonne pour former une molécule d'hydrogène deutéré, toujours en passant par un état intermédiaire de type inter-dimère 4H (*Figure IV. 22(3)*). Cette troisième réaction peut être rapprochée d'un mécanisme d'atome chaud puisque le deutérium incident a pu subir des collisions sur la surface avant de réagir. Cependant la recombinaison est spécifiquement localisée sur deux dimères voisins dont l'un est à moitié nu dans une colonne de dimères : c'est ce que nous nommerons un processus d'abstraction localisé par atome chaud (LHA-ABS pour l'acronyme anglais Localised Hot Atom ABStraction). Enfin, lorsque le remplacement isotopique est avancé un atome de deutérium incident peut arracher un deutérium récemment adsorbé grâce à une liaison pendante voisine pour former une molécule de deutérium par un mécanisme de LHA-ABS (*Figure IV. 22(4)*). Tous ces mécanismes impliquent deux dimères adjacents dans une même colonne de dimères contrairement au mécanisme de complexe chaud de Namiki *et al.* qui implique deux dihydrides adjacents se déplaçant sur une ligne de dimères.

Les mécanismes proposés suggèrent qu'il est peu probable d'observer une différence entre les distributions angulaires produites par les mécanismes de CID et de LHA-ABS puisqu'ils mettent tout deux en jeu le même état intermédiaire de type inter-dimères 4H. Dans notre expérience comme nous avons fait interagir des atomes d'hydrogène avec des hydrogènes préadsorbés, la distinction isotopique entre ces deux mécanismes n'est pas possible. La distribution angulaire mesurée est donc représentative à la fois des mécanismes de CID et de LHA-ABS et nous n'observons pas deux composantes distinctes dans la distribution angulaire ce qui est cohérent avec les mécanismes proposés.

Afin de vérifier la réalité de ces mécanismes, il serait bon de réaliser des distributions angulaires de chacun des produits de réaction lors d'une réaction isotopique. Etant donnée la durée typique d'une telle expérience, il est nécessaire de réaliser ces distributions angulaires isotopiques par une technique de « point par point », où chaque intensité à un angle donné est le résultat d'une intégration temporelle du signal d'un isotope lors du remplacement complet d'une couche deutérée par une couche hydrogénée.

Enfin une question peut encore se poser, quant à la localisation des atomes incidents sur la surface lors des collisions multiples subies avant leur recombinaison. Ces états précurseurs sur la surface et leurs interactions avec la corrugation de surface est en effet sujet à débat. Dans les mécanismes d'atome chaud ou de complexe chaud utilisés pour la description de l'abstraction, les états précurseurs sont décrits comme (faiblement) chimisorbés au niveau des atomes adsorbés. Par contre, un modèle cinétique récent de l'adsorption-abstraction de l'atome d'hydrogène sur Si(100), développé par Rabalais *et al.* [2], prend en compte un précurseur atomique physisorbé situé entre les hydrogènes adsorbés et le réseau de silicium pour expliquer la variation de la couverture de saturation de l'hydrogène dans la phase monohydrure en fonction de la température.

Pour obtenir des informations complémentaires sur ce sujet, nous devons faire varier les conditions dans lesquelles notre expérience est réalisée. Nous avons effectué notre distribution angulaire à une température de surface de 520K où la reconstruction du Si(100)-2x1 est conservée par l'adsorption des hydrogènes majoritairement sous la forme monohydrure. Or pour des températures de surface inférieures à 500K, l'adsorption sous forme de dihydrides devient importante et ces dihydrides sont susceptibles d'influencer le « parcours » d'éventuels précurseurs situés au niveau des hydrogènes adsorbés.

De plus, la formation de ces dihydrides présente une barrière d'activation [20] qui, d'après le principe de balance détaillée, doit induire en désorption une énergie cinétique excitée, et donc une désorption piquée en angle suivant la normale à la surface.

Il serait donc nécessaire d'effectuer de nouvelles expériences où les phases d'hydrides sont plus nettement caractérisées, en fixant la température de surface à 650K (monohydrides), 450K (monohydrides + dihydrides) et 300K (pour laisser apparaître des trihydrides), et d'observer un éventuel effet sur les distributions angulaires des molécules d'hydrogène désorbantes.

IV.E.2. – Comparaison de nos résultats avec une autre étude de distribution angulaire des molécules issues de l'abstraction

L'une des rares études dynamiques sur H/Si existantes, est une distribution angulaire des molécules de HD issues de l'abstraction par des atomes de deutérium de l'hydrogène adsorbé sur une surface de Si(100) [21]. Elle a été réalisée par Namiki *et al.*, quelques années avant leur proposition de modèle de complexe chaud [22]. Leur expérience consiste à soumettre une surface monohydridée de Si(100) à un flux de deutérium atomique et à mesurer l'amplitude de la montée de signal de HD due à l'abstraction en fonction de l'angle d'incidence. Ainsi, ils observent une distribution angulaire de l'abstraction initiale de l'hydrogène pointée vers un angle de désorption de 20° par rapport à la normale, avec une largeur à mi-hauteur de 50° . Ils proposent de mettre alors en relation cet angle de désorption avec l'orientation de la liaison Si-H dans la phase monohydrure qui est d'environ 20° par rapport à la normale à la surface [23, 24].

Pourtant, Namiki *et al.* reconnaissent que leur expérience présente un défaut majeur qui ne permet pas d'affirmer clairement leur hypothèse : l'angle entre la source d'hydrogène atomique et le détecteur étant fixé à 60° , l'angle d'incidence des atomes de deutérium varie en même temps que l'angle de désorption mesuré.

Contrairement à Namiki *et al.*, nous n'observons pas d'angle de désorption préférentiel suivant $\theta_f = 20^\circ$. Ceci nous amène à suggérer que pour la réaction d'abstraction de l'hydrogène adsorbé sur le Si(100) par des atomes d'hydrogène, il existerait un angle d'incidence atomique optimal où la probabilité d'abstraction serait plus grande. D'après le résultat de Namiki *et al.* cet angle optimal des atomes incidents serait situé à environ 40° de la normale.

Cet angle d'abstraction optimale pourrait être relié à une « voie d'entrée » préférentielle d'un hydrogène atomique incident dans la PES du Si(100) qui amène à l'état précurseur ou bien à l'entrée de l'hydrogène atomique dans des canaux du réseau cristallin dont l'entrée est située à 45° de la normale à la surface de Si(100) non reconstruite, comme cela a pu être observé dans le système NO/Diamant(111) [25]. Cependant cette dernière supposition implique que l'hydrogène précurseur se situe sous la surface et forme des molécules désorbantes à partir de ce site, ce qui semble être réalisable mais peu probable [26].

IV.E.3. – Remarques sur l'étude des états d'énergie interne des molécules désorbantes

Afin de retirer des informations complémentaires sur les processus mis en jeu, nous avons utilisé notre dispositif REMPI afin de déterminer l'énergie rotationnelle des espèces désorbantes. A ce jour, aucun signal n'a pu être détecté à la sortie de la surface avec la configuration expérimentale actuelle.

Dans le chapitre II, nous avons estimé la sensibilité du dispositif REMPI à 5.10^8 molécules.cm⁻³, en étudiant un vide résiduel d'hydrogène moléculaire de 10^{-6} mbar dans l'enceinte d'expérience.

Lorsque nous cherchons à détecter le faisceau moléculaire directement ou bien les molécules issues de la recombinaison de l'hydrogène atomique sur la surface de Si(100), nous utilisons le pompage cryogénique afin de maintenir en cours d'expérience une pression dans l'enceinte d'environ 10^{-8} mbar, assurant que seules les molécules provenant du jet ou de la surface seront détectées.

Si nous n'avons pas réussi à mesurer les populations rotationnelles de ces molécules, c'est probablement que leur densité au niveau du détecteur était trop faible.

Dans le cas de l'étude du faisceau direct, des écarts au bon alignement indispensable à la détection, et dus essentiellement à des défauts de construction (cf. Chapitre III et Annexe), empêchent une quantité non négligeable de molécules de passer par l'ouverture du détecteur REMPI.

De plus, nous avons observé à l'aide du REMPI que la densité de molécules diffusées dans l'enceinte à 10^{-6} mbar n'est pas parfaitement isotrope. Il est donc possible que nous ayons surestimé la sensibilité de notre détecteur, qui serait plutôt de l'ordre de $\sim 10^9$ - 10^{10} molécules.cm⁻³.

Enfin, lorsque nous avons effectué les distributions angulaires des molécules émergentes de la surface avec le QMS, nous observons que l'intensité des signaux obtenus était bien plus faible que celle des signaux du jet direct, et que ces distributions étaient plus larges que le faisceau incident. Nous comprenons ainsi que la densité de molécules émergentes de la surface est bien en deçà de la sensibilité de notre dispositif, dans sa configuration actuelle.

Pour remédier à ces problèmes, nous envisageons un montage plus complexe qui permettra de rapprocher la surface de silicium du détecteur REMPI et du jet. Nous prévoyons ainsi de multiplier la densité de flux arrivant sur le détecteur par un facteur 8, et l'angle solide ouvert par les fentes accélératrices du REMPI par un facteur 14.

IV.F. – CONCLUSION

Après avoir recensé les différentes méthodes qui permettent de préparer des surfaces propres de Si(100), nous avons décrit notre procédure de préparation des échantillons. En utilisant un recuit à près de 1400K suivi d'un refroidissement contrôlé sous flux d'hydrogène atomique, nous obtenons des surfaces de silicium où la contamination par l'oxygène est inférieure à 0,5% et où les liaisons pendantes sont saturées par l'hydrogène. L'obtention d'espèces monohydrure, dihydrure ou trihydrure est contrôlée par la température de surface.

En utilisant un faisceau d'hydrogène moléculaire, nous avons vérifié que les conditions initiales des expériences sont stables en fonction de l'angle d'incidence.

Puis nous avons réalisé une première étude, impliquant l'hydrogène moléculaire et la surface de Si(100)-2x1 hydrogénée à 520K. Une première zone de l'enceinte d'expérience apparaît perturbée par la roue du hacheur, alors qu'une seconde est gênée par le faisceau de particules incidentes qui n'est pas entièrement intercepté par la surface de silicium. L'étendue de la zone de mesure exploitable est d'environ 60°.

La distribution angulaire des molécules d'hydrogène diffusées par la surface de Si(100)-2x1 hydrogénée ainsi que leurs temps d'arrivée ont été mesurés pour deux angles d'incidence différents. Les résultats obtenus nous indiquent qu'un processus de piégeage/désorption dans un puits de physisorption est en jeu. L'accommodation à la surface est suggérée par un ajustement de la distribution par un $\cos\theta$.

La distribution des molécules issues de la recombinaison de l'hydrogène atomique sur une surface hydrogénée de Si(100)-2x1 a été mesurée pour une température de surface de 520K. Celle-ci est remarquablement étalée sur la zone $0^\circ < \theta_f < 65^\circ$ et nous en déduisons que le processus d'Eley-Rideal est minoritaire.

En ajustant cette distribution angulaire avec une fonction en $\cos^n\theta$ et en prenant en compte les mécanismes susceptibles de se produire dans notre zone de taux de couverture, nous avons déduit que les molécules émergentes de la surface proviendraient d'une désorption non activée, dont l'état de transition se rapprocherait de celui du mécanisme inter-dimères 4H de la désorption recombinative de l'hydrogène moléculaire sur Si(100)-2x1. Cette désorption non activée serait induite par les atomes incidents qui entrent dans un état précurseur. Les caractéristiques de cet état restent à définir, les différents modèles existant ne permettant pas de trancher entre le caractère chimisorbé ou physisorbé de celui-ci. Des mécanismes impliquant les processus de désorption induite par collision et d'abstraction localisée par atome chaud sont proposés, la recombinaison ayant lieu sur deux dimères voisins dans une colonne de dimères, libérant ainsi une liaison pendante sur chaque dimère mis en jeu, disponible pour un processus de collage et/ou une nouvelle réaction d'abstraction.

De plus, la relecture d'une ancienne étude de Namiki *et al.* à la lumière de notre résultat, permettrait d'émettre l'hypothèse qu'un angle d'incidence optimal existe où l'efficacité de l'abstraction des atomes d'hydrogène adsorbés serait maximal. Cet angle de 40° pourrait être relié à une « voie d'entrée » préférentielle dans l'état précurseur.

Une prolongation de nos études où nous ferions varier la température de surface et l'angle d'incidence devrait permettre d'apporter des éclaircissements aux questions soulevées.

Enfin, les difficultés à mesurer les états internes des molécules désorbantes ont été mises en évidence et expliquées. Une modification du dispositif expérimental s'avère indispensable.

[1] H. Nishino, W. Yang, Z. Dohnalek, V.A. Ukraintsev, W.J. Choyke, J.T. Yates Jr, J. Vac. Sci. Technol. A. **15(1)** (1997), 182.

[2] A. Kutana, B. Makarenko, J.W. Rabalais, J. Chem. Phys. **119(22)** (2003), 11906.

[3] P. Bratu, W. Brenig, A. Gross, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer, R. Russ, Phys. Rev. B **54(8)** (1996), 5978.

[4] C.T. Rettner, D.J. Auerbach, Surface Science **357-358** (1996), 602

[5] A Winkler, Appl. Phys. A **67** (1998), 637.

- [6] C.T. Rettner, H.A. Michelsen, D.J. Auerbach, C.B. Mullins, J. Chem. Phys. **94(11)** (1991), 7499.
- [7] C.T. Rettner, Phys. Rev. Lett. **69(2)** (1992), 383.
- [8] H.A. Michelsen, C.T. Rettner, D.J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 2678.
- [9] P. Kratzer, W. Brenig, Z. Phys. B **99(4)** (1996), 571.
- [10] D.V. Shalashilin, B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys. **110(22)** (1999), 11038.
- [11] S. Caratzoulas, B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys. **107(16)** (1997), 6420.
- [12] Y-S. Park, J-S. Bang, J. Lee, Surf. Sci. **283** (1993), 209.
- [13] W. Brenig, H.J. Kreuzer, S.H. Payne, Phys. Rev. B **67** (2003), 205419.
- [14] T. Sagara, T. Kuga, K. Tanaka, T. Shibataka, T. Fujimoto, A. Namiki, Phys. Rev. Lett. **89(8)** (2002), 086101.
- [15] W. Brenig, M.F. Hilf, J. Phys. : Condens. Matter. **13** (2001), R61.
- [16] K.W. Kolasinski, W. Nessler, A. de Meijere, E. Hasselbrink, Phys. Rev. Lett. **72(9)** (1994), 1356.
- [17] F. Khanom, S. Shimokawa, S. Inanaga, A. Namiki, M.N. Gamo, T. Ando, J. Chem. Phys. **113(9)** (2000), 3792.
- [18] K.D. Rendulic, Appl. Phys. A **47**, 55 (1988).
- [19] S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, J. Lee, J. Chem. Phys. **112(1)** (2000), 356.
- [20] A. Vittadini, A. Selloni, Chem. Phys. Lett. **235** (1995), 334.
- [21] Y. Takamine, A. Namiki, J. Chem. Phys. **106(21)** (1997), 8935.
- [22] E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Phys. Rev. B **65** (2001), 033405.
- [23] F. Shoji, K. Kusumura, K. Oura, Surf. Sci. **280** (1993), L247.
- [24] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Nørskov, Phys. Rev. B **51(19)** (1995), 13432.
- [25] C. Flytzanis, H. Kuze, M. Châtelet, J. Häger, H. Walther, Phys. Rev. Lett. **61(6)** (1988), 730.
- [26] A. Dinger, C. Lutterloh, J. Küppers, Chem. Phys. Lett. **311** (1999), 202.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail décrit dans ce mémoire a porté sur l'étude expérimentale de l'interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium et sur le développement du dispositif permettant celle-ci.

Nous avons débuté sur un rappel des processus entrant en jeu lors de l'interaction de particules avec une surface. En particulier, nous avons récapitulé les résultats obtenus sur les interactions de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique avec les surfaces métalliques qui sont les mieux comprises à ce jour. Les systèmes H₂/silicium et H/silicium sont quant à eux très controversés, puisque le caractère localisé des liaisons covalentes du silicium peut induire des phénomènes nouveaux et variés, impliquant par exemple le réseau cristallin et les reconstructions de surface.

Afin d'examiner les réactions de l'hydrogène atomique sur cette surface, nous avons modifié et complété le dispositif expérimental existant. Le système laser permettant de mesurer l'énergie interne des molécules a été modifié pour permettre la caractérisation des populations des états rotationnels de l'hydrogène moléculaire pouvant être excités lors de l'interaction H/Si. De plus, une source d'hydrogène atomique a été construite pour générer les atomes d'hydrogène avec une grande pureté, sur le principe de la source à capillaire chaud de Bertel *et al.*. Les propriétés du faisceau obtenu ont été mesurées et décrites par des modèles.

Le degré de dissociation atteint par notre source est très élevé (97%). Son évolution avec la pression de remplissage et la température du capillaire est décrite par un modèle de dissociation à l'équilibre. La divergence du faisceau est d'environ 10° et son évolution avec la pression de remplissage est décrite par le mode transparent limité de Tschersich *et al.*.

Ce dispositif a été utilisé pour exposer des échantillons de silicium cristallin à des jets moléculaire ou atomique ayant des densités de flux d'environ 10¹⁴-10¹⁵ particules.cm⁻².s⁻¹. Les particules arrivent sur la surface par paquet, grâce à un hacheur fonctionnant sous ultra-vide, afin de pouvoir distinguer les molécules ayant interagies avec la surface des molécules parasites.

Les dynamiques d'interaction de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique avec la surface de silicium Si(100)-2x1 hydrogénée ont été étudiées en effectuant des mesures simultanées de distributions angulaires et de temps d'arrivée des molécules émergentes de la surface.

Il est connu que l'hydrogène moléculaire possède un très faible taux de collage par chimisorption dissociative sur la surface de silicium. L'étude des temps d'arrivée des molécules diffusées par la surface est cohérent avec ce phénomène et une limite supérieure au temps de résidence sur la surface de 100 μ s a été estimée. Néanmoins, la nature exacte de l'interaction de l'hydrogène moléculaire avec le silicium, hors chimisorption, n'a pas à notre connaissance été étudiée en détail jusqu'à présent. Les distributions angulaires que nous avons effectuées permettent de dire que la réflexion élastique et inélastique de l'hydrogène moléculaire sur la surface de silicium est négligeable. La forme de ces distributions sont caractéristiques d'un processus de piégeage/désorption dans un puits de physisorption où l'accommodation des molécules sur la surface est au moins partielle.

Les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium sont très controversés. La très grande majorité des études menées jusqu'à ce jour sur ce système sont des études cinétiques. Les résultats obtenus ont amenés à la proposition de plusieurs mécanismes, dont les plus utilisés sont le mécanisme d'atome chaud et le mécanisme de complexe chaud. Le premier considère que l'atome incident subit plusieurs collisions sur la surface dans un état faiblement chimisorbé, avant de se recombiner avec un hydrogène adsorbé ou de s'adsorber lui-même, reprenant ainsi le modèle développé pour les systèmes H/métaux. Le second prend en compte le caractère localisé des liaisons covalentes du silicium et considère que l'atome incident est faiblement chimisorbé dans un complexe formé d'atomes de silicium et d'hydrogène adsorbé. Ce complexe est composé d'un dimère hydridé sur le Si(100).

Nous avons réalisé une distribution angulaire des molécules issues de la recombinaison de l'hydrogène atomique avec l'hydrogène adsorbé sur le Si(100)-2x1 à 520K. Celle-ci est la première réalisée dans le système H/Si avec un angle d'incidence constant. L'analyse de ses propriétés amène à des hypothèses nouvelles.

Cette distribution angulaire est tout d'abord très large et, contrairement au système métallique H/Cu, le processus d'Eley-Rideal semble ici minoritaire.

De plus, la forme de celle-ci, ajustable par un $\cos^n\theta$ avec $n < 0,2$, suggère que les molécules émergentes de la surface proviendraient d'une désorption non activée indirecte, assistée par précurseur. Un tel mécanisme pourrait impliquer un état intermédiaire similaire à celui du mécanisme inter-dimères 4H proposé très récemment pour l'adsorption de l'hydrogène moléculaire à haut taux de couverture, puisque celui-ci est sans barrière d'activation. Quant à la forme de l'état précurseur dans lequel l'atome d'hydrogène incident se trouverait sur la surface, elle est sujette à débat. Cet état pouvant être faiblement chimisorbé au niveau des hydrogènes adsorbés ou bien physisorbé entre les atomes d'hydrogène adsorbés et les atomes de silicium de la surface du réseau cristallin. Des mécanismes impliquant les processus de désorption induite par collision et d'abstraction localisée par atome chaud sont proposés, la recombinaison ayant lieu sur deux dimères voisins dans une colonne de dimères, libérant ainsi une liaison pendante sur chaque dimère mis en jeu, disponible pour un processus de collage et/ou une nouvelle réaction d'abstraction.

Une prolongation de ces études devrait permettre d'éclaircir les questions soulevées. La réalisation de distributions angulaires en fonction de la température de surface permettra d'obtenir des renseignements sur l'état précurseur, puisque suivant cette température la configuration d'adsorption de l'hydrogène varie. L'apparition de dihydrides pourraient influencer plus fortement un état précurseur chimisorbé qu'un état précurseur physisorbé.

Ensuite, l'étude de la variation d'intensité des distributions angulaires en fonction de l'angle d'incidence pourrait nous renseigner sur un éventuel angle d'incidence atomique où la probabilité d'abstraction serait plus grande. Ceci pourrait donner des informations sur la forme de la surface d'énergie potentielle du Si(100)-2x1 pour l'entrée de l'atome d'hydrogène dans un état précurseur.

Enfin, l'étude de l'énergie interne des molécules désorbantes permettrait d'avoir de plus amples renseignements sur l'état de transition de désorption.

Notre dispositif de détection par ionisation multiphotonique résonante (REMPI) actuel permet de mesurer la température rotationnelle de molécules d'hydrogène, comme nous avons pu le vérifier dans un gaz tampon introduit dans la chambre d'expérience. Dans la configuration de notre montage déjà complexe nous n'avons pas pu obtenir de signaux détectables après interaction, à cause du flux très faible au niveau de la zone d'ionisation. Nous devons envisager une modification de la configuration « jet-surface-excitation-détection » pour pouvoir obtenir des signaux détectables.

ANNEXE

CORRECTION APPLIQUEE AUX MESURES DE DISTRIBUTION ANGULAIRE DU FAISCEAU DE LA SOURCE D'HYDROGENE (ATOMIQUE)

La *Figure A. 1* schématise la configuration de notre chambre d'expérience. L'extrémité du tube de la source émettant le faisceau de particules ne se trouvant pas au centre de la chambre d'expérience, où se trouve l'axe de rotation du QMS, la position angulaire du QMS θ_{QMS} est différent de l'angle réel d'émission θ_{tube} . Ces deux angles sont reliées par l'expression suivante :

$$\theta_{\text{tube}} = \arctan\left(\frac{R\sin\theta_{\text{QMS}} - x}{R\cos\theta_{\text{QMS}} + y}\right) - \beta \quad (\text{A. 1})$$

où R est le rayon de la trajectoire décrit par le QMS, β est le défaut d'angle de soudure, x et y les coordonnées de l'extrémité du tube dans le référentiel cartésien centré sur le centre de l'enceinte d'expérience et orienté suivant les axes définis par la bride de fixation de la source.

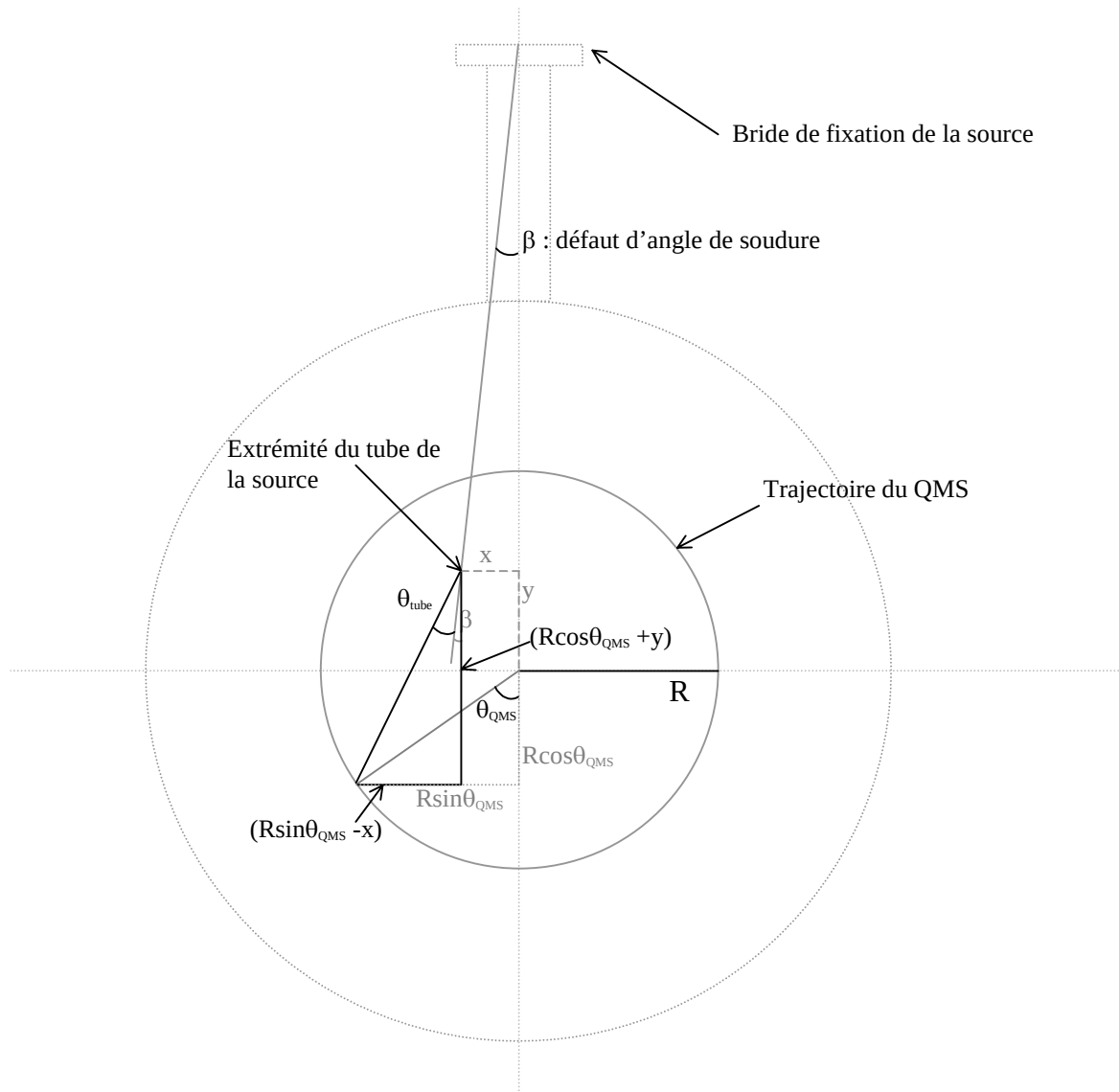


Figure A. 1 : Schéma général de notre chambre d'expérience et les grandeurs caractéristiques à déterminer pour corriger les mesures de distribution angulaire.

La valeur du défaut d'angle de soudure β est déterminée expérimentalement en mesurant la différence d'angle $\Delta\theta_{QMS}$ entre la position théorique, en l'absence de défaut de soudure, du centre du faisceau de particules et la position réelle de celui-ci et en utilisant l'expression suivante (Figure A. 2) :

$$\beta = \arctan\left(\frac{R \sin(\Delta\theta_{QMS})}{R(1 + \cos(\Delta\theta_{QMS})) + L}\right) \quad (A. 2)$$

où L est la distance qui sépare la bride de fixation de la source de la trajectoire du QMS.

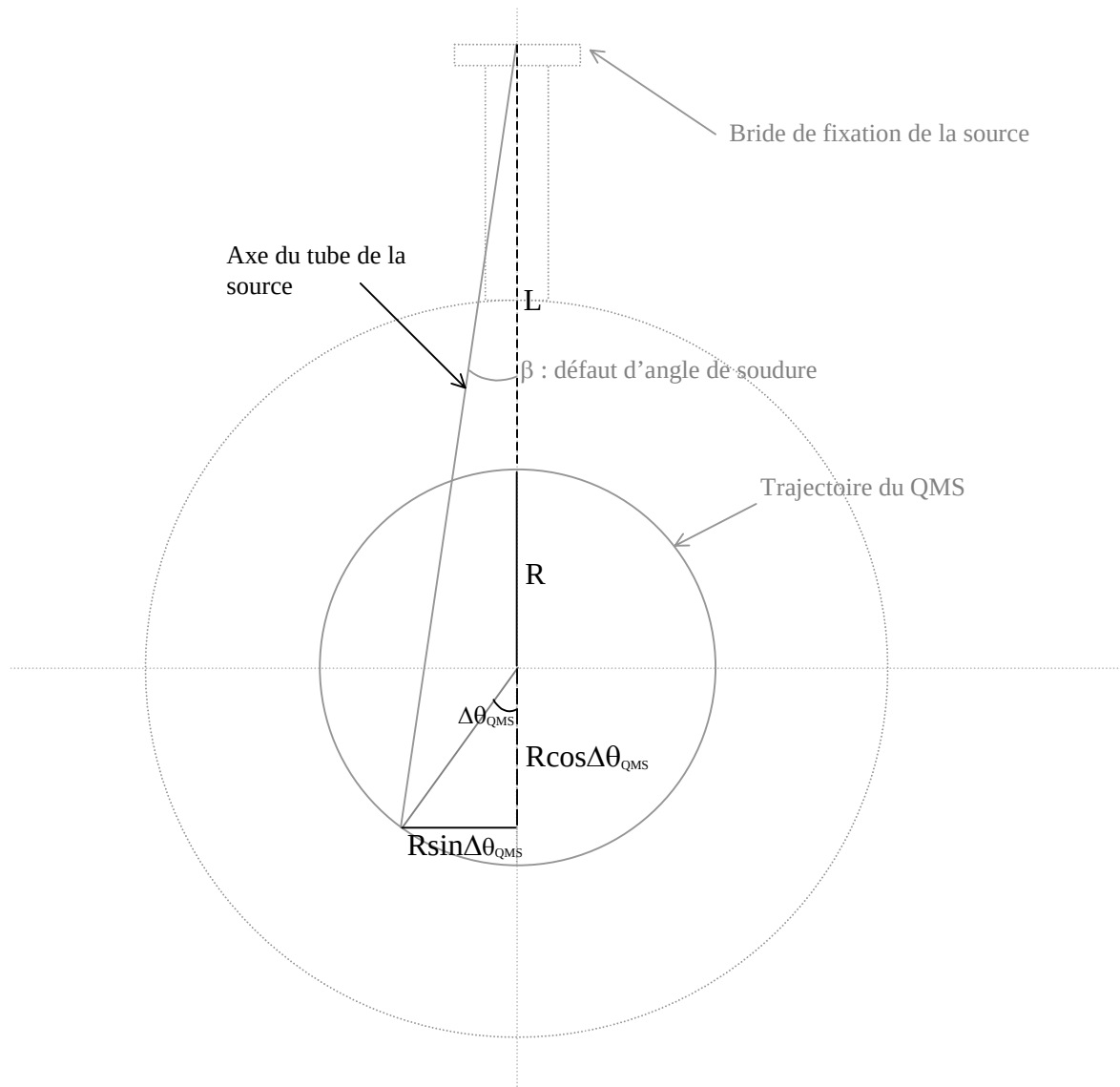


Figure A. 2 : Détermination expérimentale de la valeur du défaut d'angle de soudure par la mesure du décalage angulaire du centre du faisceau.

L'expression du paramètre x de l'équation (A2. 1) est quant à lui déterminée expérimentalement en mesurant la distance séparant le tube de l'échantillon (au centre de la chambre d'expérience) d et en prenant en compte le défaut d'angle de soudure β calculé précédemment (*Figure A. 3*), la longueur de la source étant égale à $(L+R)$, la distance bride de fixation – centre de la chambre d'expérience :

$$x = \frac{(L + R - d) \tan \beta}{\sqrt{1 + \tan^2 \beta}} \quad (\text{A. 3})$$

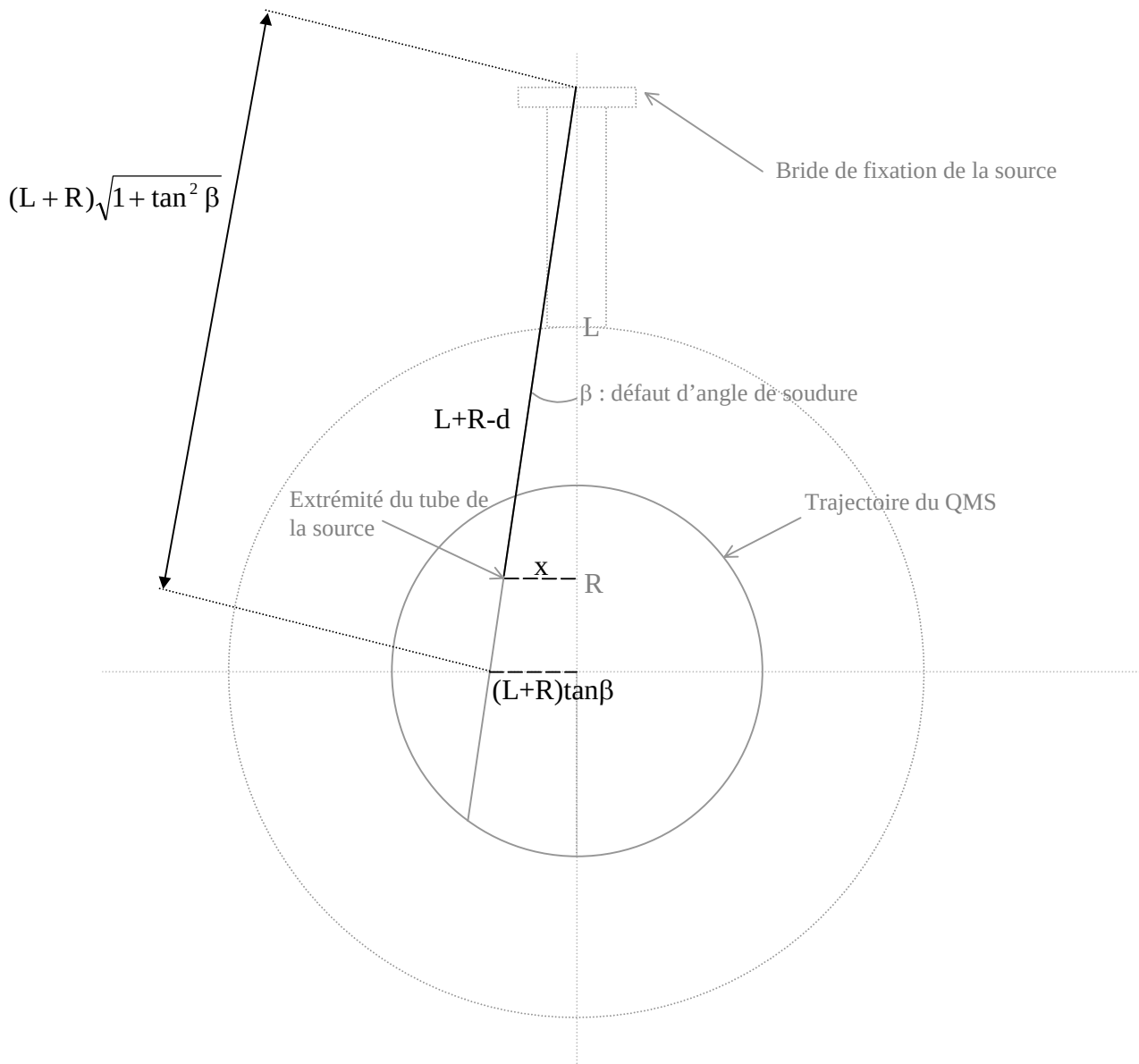


Figure A. 3 : Détermination expérimentale de la valeur du décalage de la source perpendiculairement à l'axe de la bride de fixation (x).

Enfin, le paramètre y de l'équation (A2. 1) est déterminé de façon similaire au paramètre x suivant l'expression (Figure A. 4):

$$y = L + R - \frac{(L + R - d)}{\sqrt{1 + \tan^2 \beta}} \quad (\text{A. 4})$$

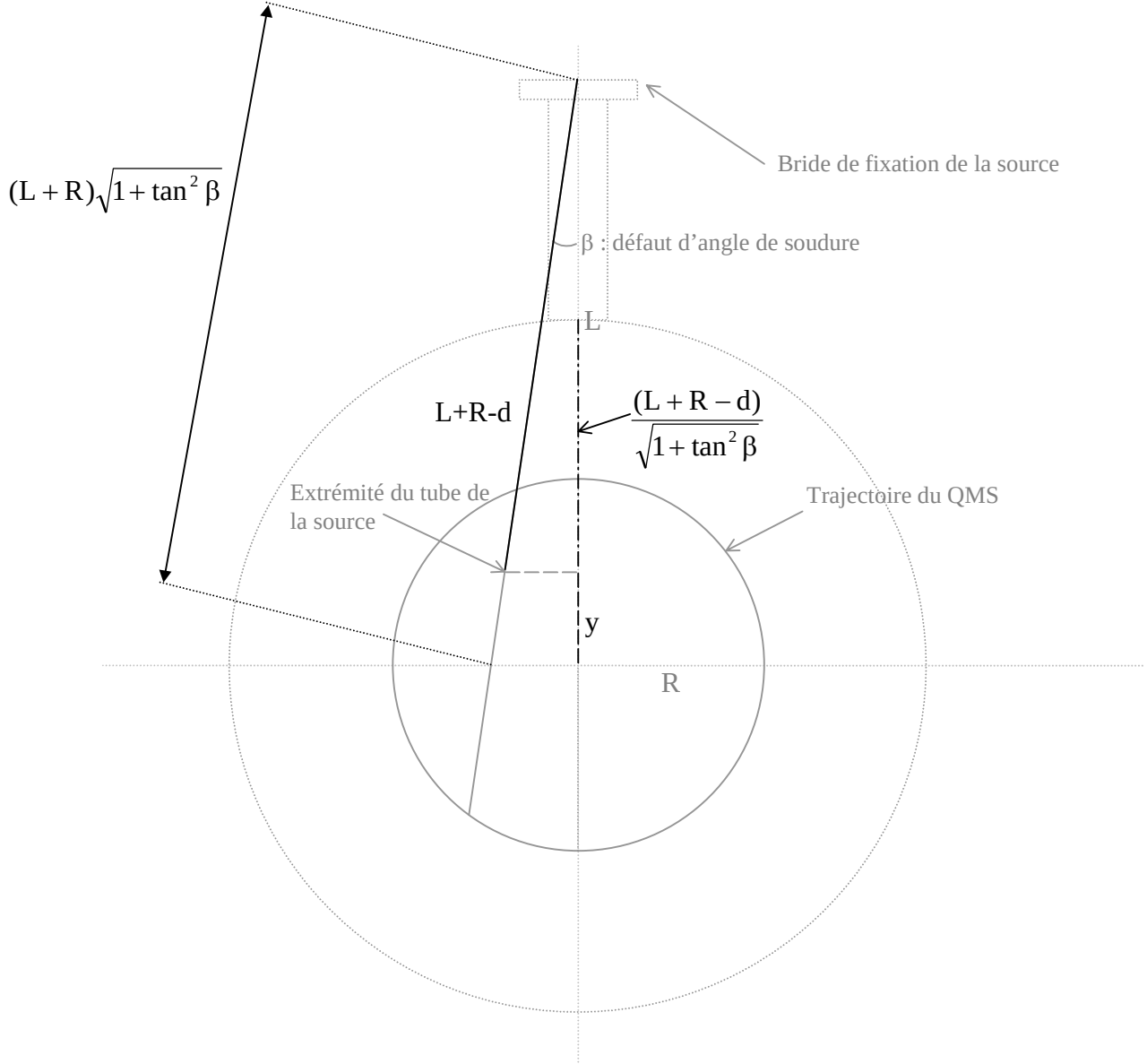


Figure A. 4 : Détermination expérimentale de la valeur du retrait de la source dans l'axe de la bride de fixation (y).

Lors des calculs de correction, les valeurs du rayon de la trajectoire décrit par le QMS (R) et de la distance bride de fixation – centre de l'expérience ($L+R$) sont prises telles que notées sur les plans de réalisation mécanique. Si on considère l'incertitude sur leur valeur de ± 2 mm l'incertitude maximale observée sur les angles corrigés θ_{tube} loin du centre du faisceau est de $\pm 0,20^\circ$ pour L , et elle est négligeable pour ($L+R$).

La valeur de la distance tube – échantillon est quant à elle mesurée avec une incertitude de ± 1 mm, ce qui induit une incertitude maximale de $\pm 0,20^\circ$ sur les angles corrigés θ_{tube} loin du centre du faisceau.

Les valeurs de θ_{QMS} et $\Delta\theta_{\text{QMS}}$ étant mesurées avec une résolution définie par la largeur de fente d'entrée du QMS utilisée, soit $0,6^\circ$ pour la fente $2 \times 7 \text{ mm}^2$ et $1,6^\circ$ pour la fente de $5 \times 7 \text{ mm}^2$, les incertitudes, constantes, induites sur les angles corrigés θ_{tube} sont respectivement de $\pm 0,20^\circ$ et $\pm 0,55^\circ$.

Les angles corrigés θ_{tube} sont ainsi définis au mieux, avec la fente $2 \times 7 \text{ mm}^2$, à $\pm 0,20^\circ$ au centre du faisceau et à $\pm 0,60^\circ$ sur les bords du faisceaux.

Résumé

Afin de mieux comprendre la dynamique d'interaction de l'hydrogène atomique sur le silicium hydrogéné, nous avons mis en place une expérience d'interaction hydrogène-surface. Tout d'abord, nous avons conçu, réalisé et caractérisé une grande partie du dispositif expérimental ultravide (source d'hydrogène atomique, hacheur de faisceau) et modifié un laser à colorant accordable sur une large gamme de longueur d'onde dans l'ultraviolet afin de sonder les états rovibrationnels des molécules de H_2 générées (REMPI). Puis grâce à ces dispositifs, nous avons mesuré la première distribution angulaire des molécules de H_2 désorbantes de la surface de $Si(100)\text{-}2\times 1$ hydrogénée exposée à un faisceau haché d'hydrogène atomique, à angle d'incidence fixe par spectrométrie de masse. Le mécanisme d'Eley-Rideal semble négligeable, contrairement aux résultats obtenus par d'autres équipes sur les interactions hydrogène/cuivre. De plus, la distribution angulaire exceptionnellement large mesurée est typique d'un mécanisme non-activé assisté par précurseur. Nous interprétons ce nouveau résultat par une réaction non-activée passant par un état intermédiaire semblable à celui du mécanisme inter-dimères $4H$, récemment proposé par ailleurs, dans le système $H_2/Si(100)\text{-}2\times 1$ à haut taux de couverture. Les mécanismes proposés sont la désorption induite par collision et l'abstraction localisée par atome chaud impliquant deux dimères voisins à l'intérieur d'une colonne de dimères. Ces mécanismes libèrent une liaison pendante sur chaque dimère mis en jeu, disponible pour un processus de collage et/ou une nouvelle réaction d'abstraction.

Abstract

In order to get a better understanding of the dynamics of atomic hydrogen interacting with hydrogenated silicon, we have set-up a hydrogen-surface scattering experiment. First of all, we have designed, built and characterised a large part of the ultra high vacuum experimental system (atomic hydrogen source, beam chopper) and modified an ultraviolet dye laser to probe rovibrational state of desorbing hydrogen molecules (REMPI). With this experimental set-up, we have measured the first angular distribution of the H_2 molecules coming out from a hydrogenated $Si(100)\text{-}2\times 1$ surface which has been exposed to a hydrogen atomic chopped beam under fixed incidence angle by mass spectrometry. The Eley-Rideal mechanism seems to be negligible in comparison with the results for hydrogen-copper surface interaction obtained elsewhere. Moreover, the exceptionally wide angular distribution for the H_2 desorbing molecules is typical of a non-activated mechanism assisted by a precursor. We interpret this new result by a non-activated reaction involving a transition state similar to the inter-dimer $4H$ pathway which has been recently proposed by several authors in $H_2/Si(100)\text{-}2\times 1$ system under high coverage. The suggested mechanisms on monohydride passivated $Si(100)\text{-}2\times 1$ are collision induced desorption, and localised hot atom abstraction, involving two neighbours dimers inside a dimer column and leaving one dangling bond from each dimer implied, available for atom sticking process and/or new abstraction reaction.

Mots Clés : dynamique, interaction, atome, molécule, surface, hydrogène, silicium, collage, désorption, abstraction, collision, source d'hydrogène, spectroscopie rovibrationnelle, résolution angulaire

Keywords : dynamic, interaction, atom, molecule, surface, hydrogen, silicon, sticking, desorption, abstraction, collision, hydrogen source, rovibrational spectroscopy, angular resolution